

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

*ref. erati*  
**РЕФЕРАТИВНЫЙ  
ЖУРНАЛ**

**ХИМИЯ**

**РЕФЕРАТЫ**

**59785—63324**

**\***

UNIVERSITY  
OF MICHIGAN

0 1958

CHEMISTRY  
LIBRARY

**№ 18**

**1958**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА**



# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИИ

главный редактор *В. В. Серпинский*

члены редколлегии: *Д. А. Бочвар, В. В. Кафаров, В. Л. Кротович, Д. Н. Бурсанов, Е. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

ученый секретарь *Е. А. Терентьева*

## СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ . . . . .	1
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ . . . . .	
Общие вопросы . . . . .	3
Некоторые вопросы субатомного строения вещества . . . . .	3
Атом . . . . .	5
Молекула. Химическая связь . . . . .	7
Кристаллы . . . . .	24
Жидкости. Аморфные тела. Газы . . . . .	39
Радиохимия. Изотопы . . . . .	42
Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физико-химический анализ. Фазовые переходы . . . . .	46
Кинетика. Горение. Взрывы. Топохимия. Катализ . . . . .	59
Радиационная химия. Фотохимия. Теория фотохимического процесса . . . . .	67
Растворы. Теория кислот и оснований . . . . .	73
Электрохимия . . . . .	76
Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография. Ионный обмен . . . . .	81
Химия коллоидов. Дисперсные системы . . . . .	82
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ . . . . .	83
КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ . . . . .	91
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ . . . . .	
Общие вопросы . . . . .	106
Анализ неорганических веществ . . . . .	109
Анализ органических веществ . . . . .	128
ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ, ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ . . . . .	140
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ . . . . .	
Общие и теоретические вопросы органической химии . . . . .	149
Синтетическая органическая химия . . . . .	159
Природные вещества и их синтетические аналоги . . . . .	217
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИИ . . . . .	
Общие вопросы . . . . .	257
Процессы и аппараты химической технологии . . . . .	257
Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование . . . . .	269
Коррозия. Защита от коррозии . . . . .	274
Подготовка воды. Сточные воды . . . . .	283
Техника безопасности. Санитарная техника . . . . .	288
Химико-технологические вопросы ядерной техники . . . . .	294

Элементы. Окислы. Минеральные кислоты, основания, соли . . . . .	296
Удобрения . . . . .	305
Люминесцентные материалы . . . . .	306
Производство катализаторов и сорбентов . . . . .	306
Электрохимические производства. Электроосаждение. Химические источники тока . . . . .	307
Керамика. Стекло. Вяжущие вещества. Бетоны . . . . .	316
Получение и разделение газов . . . . .	337
Промышленный органический синтез . . . . .	339
Промышленный синтез красителей . . . . .	360
Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики . . . . .	366
Пестициды . . . . .	377
Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика . . . . .	386
Фотографические материалы . . . . .	390
Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы. Средства химической защиты . . . . .	—
Переработка твердых горючих ископаемых . . . . .	393
Переработка природных газов и нефти. Моторное и ракетное топливо. Смазки . . . . .	402
Лесохимические производства. Гидролизная промышленность . . . . .	419
Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Флотореагенты . . . . .	424
Углеводы и их переработка . . . . .	433
Бродильная промышленность . . . . .	437
Пищевая промышленность . . . . .	445
Синтетические полимеры. Пластмассы . . . . .	464
Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия . . . . .	481
Каучук натуральный и синтетический. Резина . . . . .	489
Искусственные и синтетические волокна . . . . .	494
Целлюлоза и ее производные. Бумага . . . . .	497
Крашение и химическая обработка текстильных материалов . . . . .	513
Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические бежки . . . . .	519
ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ . . . . .	523
НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ . . . . .	—
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . . .	533
УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ . . . . .	550

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, д. 42-В

# REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

EDITOR: *V. V. Serpinsky*

EDITORIAL BOARD: *D. A. Bochvar, V. V. Kafarov, W. L. Kretovich,  
D. N. Kursanov, K. S. Topchiev, N. A. Fuchs*

EXECUTIVE SECRETARY *E. A. Terentjeva*

## CONTENTS

### GENERAL PHYSICAL CHEMISTRY

#### General

Some Subatomic Phenomena

#### Atom

Molecule Chemical Bond

#### Crystals

Liquids. Amorphous Substances. Gases

Radiochemistry. Isotopes

Thermodynamics. Thermochemistry. Equilibria

Physico-Chemical Analysis. Phase Transitions

Kinetics. Combustion. Explosions. Topochemistry.  
Catalysis

Radiation Chemistry. Photochemistry. Theory of  
Photographic Process

Solutions. Theory of Acids and Bases

#### Electrochemistry

Surface Phenomena. Adsorption. Chromatography.  
Ion Exchange

Colloid Chemistry. Disperse Systems

### INORGANIC CHEMISTRY. COMPLEX COMPOUNDS

### COSMICHEMISTRY. GEOCHEMISTRY. HYDROCHEMISTRY

### ANALYTICAL CHEMISTRY

#### General

Analysis of Inorganic Substances

Analysis of Organic Substances

### LABORATORY EQUIPMENT. INSTRUMENTATION

### ORGANIC CHEMISTRY

Theoretical Organic Chemistry

Organic Synthesis

Natural Compounds and Their Synthetic Analogues

### CHEMICAL TECHNOLOGY. CHEMICAL PRODUCTS AND THEIR APPLICATIONS

#### General

Chemical Engineering

Instruments and Automation

Corrosion. Corrosion Control

Water Treatment. Sewage

Safety and Sanitation

Chemical and Technological Aspects of the  
Nuclear Industry

Elements. Oxydes. Mineral Acids, Bases, Salts

Fertilizers

Luminescent Materials

Catalysts and Sorbents

Electrochemical Industries. Electroplating. Galvanic  
Cells

Ceramics. Glass. Binding Materials. Concrete

Production and Separation of Gases

Industrial Organic Synthesis

Industrial Synthesis of Dyes

Pharmaceuticals. Vitamines. Antibiotics

Pesticides

Perfumes and Cosmetics. Essential Oils

Photographic Materials

Explosives. Pyrotechnical Compounds. Chemical  
Defence Agents

Chemical Processing of Solid Fossil Fuels

Chemical Processing of Natural Gases and Petroleum.  
Motor and Rocket Fuels. Lubricants

Chemical Wood Products. Hydrolysis Industry

Fats and Oils. Waxes. Soaps and Detergents.  
Flotation Agents

Carbohydrates and Their Processing

Fermentation Industry

Food Industry

Synthetic Polymers. Plastics

Lacquers. Paints. Coatings

Caoutchouc, Natural and Synthetic. Rubber

Artificial and Synthetic Fibres

Cellulose and Its Derivatives. Paper

Dyeing and Chemical Treatment of Textile Materials

Leather. Fur. Gelatine. Tanning Materials. Industrial  
Proteins

### HIGH POLYMER CHEMISTRY

### NEW BOOKS

### AUTHOR INDEX

### INDEX OF PATENTEEES



59785. Со  
полюпрогр  
práce slo  
govský  
115—117

59786. Ос  
вания м  
СССР, 19  
Приводят  
ни (1773—  
сервирован  
трехгодичн  
нии «О сам  
шие рассто  
в рукодели  
вотных и р  
хив Ленин

59787. О  
делеева.  
естествоз  
Автор ст  
рем Д. И.  
в музее-ар  
рукописны  
неразборчи  
яснения ос  
автографов

59788. Па  
zum Ged  
91, № 5,  
О. Крубе  
тель в обл  
водитель  
Teerverwer  
веден спис

59789. Пр  
(Prof. R.  
гу). Cha  
№ 4608, 4  
Некролог

химии ун-т  
нич. химии  
59790. Ал  
(Acad. p  
№ 2, 118

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

Рефераты 59785—63324

№ 18

25 сентября 1958 г.

## I

(Рефераты 59785—60811)

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ.  
ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор Д. И. Тумаркин

59785. Сотрудничество славянских стран в области полиграфии. Гейровский, Смолер (Spolupráce slovanských států v oblasti polarografie. Heugovský J., Smolef I.), Slov. přehl., 1958, 44, № 4, 115—117 (чешск.)

59786. Основоположник отечественного консервирования мяса. Гончаров М., Мясная индустрия СССР, 1958, № 2, 29—30

Приводятся данные, показывающие, что В. Н. Каракин (1773—1842) предложил в 1806 г. способ консервирования мяса, который был проверен опытом трехгодичного хранения. Способ описан в его сочинении «О самоудобнейшем способе сохранить и на большие расстояния перевозить питательные, целебные и в рукоделиях употребляемые вещества из царства животных и растений», изданном в Москве в 1829 г. (архив Ленинградской публичной библиотеки). Д. Т.

59787. О приемах расшифровки рукописей Д. И. Менделеева. Скворцов А. П., В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 3. М., АН СССР, 1957, 33—38. Автор статьи был в 1902—1907 гг. личным секретарем Д. И. Менделеева, а в настоящее время работает в музее-архиве Д. И. Менделеева над расшифровкой рукописных материалов, отличающихся чрезвычайной неразборчивостью почерка. Приведены подробные пояснения особенностей почерка, и для примера 5 фото автографов. Д. Т.

59788. Памяти Отто Крубера. Маркс (Otto Kruber zum Gedächtnis. Marx Alfred), Chem. Ber., 1958, 91, № 5, XV—XVIII (нем.)

О. Крубер (1888—1958) — химик-органик, исследователь в области химии каменноугольной смолы, руководитель н.-и. лаборатории фирмы Gesellschaft für Teerwertung GmbH в Дуйсбурге-Мейдерише. Приведен список научных публикаций. Д. Т.

59789. Профессор Р. Уитло-Грей. Чалленджер (Prof. R. W. Whytlaw-Gray, O. B. E., F. R. S. (Obituary). Challenger Frederick), Nature, 1958, 181, № 4608, 527 (англ.)

Некролог Роберта Уитло-Грея (ум. 1958), быв. проф. химии ун-та в Лидсе, исследователя в области неорганич. химии и физико-химии аэрозолей. Д. Т.

59790. Академик профессор Раду Чернэтеску. — (Acad. prof. Radu Cernătescu.), Rev. chim., 1958, 9, № 2, 118 (рум.)

Некролог Р. Чернэтеску (1894—1958) — исследователя в области физ., неорганич. и аналитич. химии и химии комплексных соединений, зав. кафедрой неорганич. химии фак-та наук Ясского ун-та, президента Ясского филиала Академии РНР, директора Хим. ин-та им. Петру Пони Академии РНР в Яссах. Д. Т.

59791. Славный юбилей И. И. Левинштейна. — Аптечн. дело, 1958, 7, № 2, 93—94

К 75-летию со дня рождения и 55-летию научно-общественной деятельности И. И. Левинштейна (род. 1883) — доцента, канд. фарм. наук. Краткий очерк его многосторонней деятельности в области постановки аптечного дела, фармац. образования, издания специальной книжной и журнальной литературы, а также в научно-общественных организациях. Д. Т.

59792. 70-летие профессора Роланда Шмиделя (Штутгарт). Хюгель (Professor Dr. Roland Schmiedel, Stuttgart, 70 Jahre. H ü g e l H.), Pharmaz. Zentralhalte. 1958, 97, № 5, 226—228 (нем.)

Р. Шмидель (род. 1888) — химик-фармацевт, деятель в области аптечного дела и научного журнального и книжного издательства (главным образом в области фармации и пищевой химии), автор учебников; с 1931 г. читал курс аптечного законодательства в Тюбингенском ун-те. Д. Т.

59793. А. Дж. П. Мартин и А. Т. Джеймс и развитие газовой хроматографии. Мур (A. J. P. Martin and A. T. James and the development of gas chromatography. Moore Stanford), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 4, 270—274 (англ.)

Краткое изложение вступительного слова автора на заседании Об-ва химиков-косметологов в Нью-Йорке (май 1957 г.) в связи с присуждением Мартину и Джеймсу (Англия) за опубликованные ими труды по газовой хроматографии специальной премии Об-ва за выдающийся научный литературный труд. Д. Т.

59794. Институт химии древесины Академии (университета) в Або. Брун (Institutet för träkemi vid Åbo Akademi. Verksamheten åren 1955—57. Bruun Henrik H.), Papperi ja puu, 1958, 40, № 4a, 137—140 (шведск.; рез. финск., англ.)

Сообщение о научных работах за 1955—1957 гг. (морфология и химия древесины; свойства р-ров целлюлозы и ее производных; вопросы произ-ва целлюлозы и бумаги). Библиография публикаций сотрудников ин-та, 15 назв. Д. Т.



**59795. Исследовательская работа университетов в области технических свойств пластиков.** Мак-Гарри (University research on engineering properties of plastics. McGarry Frederick J.), *Industr. and Engng Chem.*, 1955, 47, № 7, 1305—1307 (англ.)

На примере исследовательской лаборатории по пластикам Массачусетского технол. ин-та показана практика увязки учебной и научной работы вуза с запросами пром-сти.

**59796. Химик и образование.** Паркс (The chemist and education. Parks W. George), *Chemist*, 1957, 34, № 2, 47—54 (англ.)

Приведены данные об ожидаемом в США росте контингентов детей школьного возраста и молодежи (18—24 лет) и о потребности в преподавательских кадрах для школ и вузов. Рассматриваются причины недостаточного притока оканчивающих вузы в область педагогики, в частности по химии (более низкая зарплата и др.). Отмечается также резкий дефицит в химиках для лабораторий и пром-сти и обсуждаются меры привлечения молодежи к специализации по химии.

Ю. Вендельштейн

**59797. Методы подготовки инженеров-химиков в Советском Союзе.** Толли (How Russia trains her chemical engineers. Tolley G.), *Technology*, 1957, 1, № 10, 363 (англ.)

Автор — руководитель хим. фак-та Бирмингемского технол. колледжа. Статья написана на основе ознакомления в конце 1957 г. с хим.-технол. вузами СССР, в частности с Московским хим.-технол. ин-том им. Менделеева, Московским ин-том хим. машиностроения, Днепродзержинским хим.-технол. ин-том и Уральским гос. политехнич. ин-том.

**59798. Подготовка дипломированных инженеров-технологов для пищевой промышленности ГДР.** Стабников В. Н., *Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол.*, 1958, № 1, 122—125

Общие сведения, а также подробное описание учебных планов и порядка прохождения курса в Берлинском ун-те им. Гумбольдта по специализации «технология сахара» и в Дрезденском высшем технич. уч-ще по специализации «технология пищевых продуктов».

**59799. Исторический фон в преподавании химии.** Рай (Teaching of chemistry on the historical background. Ray P.), *Sci. and Culture*, 1957, 22, № 8, 434—437 (англ.)

Автор считает неправильным ограничиваться в преподавании химии изложением фактов, теорий и законов в их современном виде и мотивирует необходимость введения историч. аспекта.

**59800. Периодическая классификация элементов.** Роже (La classification périodique des éléments. Roger P.), *Inform. scient.*, 1957, 12, № 4, 125—133 (франц.)

Подробная методич. разработка темы применительно к преподаванию в старших классах средней школы.

**59801. Опыт для демонстрации восстановительно-окислительных процессов при электролизе.** Рейхерт, Шварц-Бергкамф, Вейсс (Elektrolytische Redox-Demonstrationsversuche. Reichert R., Schwarz-Bergkamp E., Weiss F.), *Math. und naturwiss. Unterr.*, 1957, 10, № 6, 276—277 (нем.)

Предлагаются три наглядных опыта, основанные на образовании в катодном и анодном пространствах окрасок, характерных для разных степеней окисления. Электролиты:  $Ti(SO_4)_2$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $V_2O_5$  в серной к-те. Приведены схемы р-ций, описание прибора, рецептура, условия электролиза, список литературы (11 назв.).

**59802. О применении орто-динитробензола как акцептора водорода в некоторых демонстрационных**

опытах по дыханию и фотосинтезу растений. Гуревич А. А., *Уч. зап. Красноярский гос. пед. ин-т*, 1957, 10, 80—84

Активированный водород, перенос которого имеет место при дыхании и фотосинтезе, легко обнаруживается путем фиксации на вводимом в растение акцепторе — о-динитробензоле, восстанавливаемом в о-нитрофенилгидроксиламин (I) и, далее, в о-нитрантлин, имеющие желтый цвет; кроме того, I в щелочной среде образует соли фиолетового цвета. Восстановление необратимо, поэтому присутствие кислорода не мешает. Описаны два опыта по дыханию и три опыта по фотосинтезу.

**59803. Практикум по качественному неорганическому анализу. Разбор получаемых ответов.** Белчер Уэст (Qualitative inorganic analysis: a survey of some results obtained. Belcher R., West T. S.), *School Sci. Rev.*, 1957, 38, № 135, 212—220 (англ.)

Кратко описана рекомендуемая профессорами Мадридского и Саламанкского ун-тов новая форма лабораторного журнала, дающая преподавателю возможность быстро оценить работу студента, а также суммировать результаты по всей группе и по курсу в целом. В журнале имеются две специальные таблицы (отрывные), заполняемые студентом и передаваемые преподавателю, который, составив картотеку, может легко получить статистич. данные и выявить, по каким ионам ионам получают чаще неверные ответы. Для примера приведены статистич. таблицы для двух групп студентов и дан их методич. разбор.

**59804. О преподавании микроанализа.** Дюваль (Sur l'enseignement de la microanalyse. Duval Clément), *Mikrochim. acta*, 1957, № 1, 131—133 (франц.)

Изложена методика первого 2-часового занятия (цветная р-ция, маскировка, приближенное колич. определение) из проводимого автором лабораторного практикума по микроанализу. Приведено описание 7 опытов (р-ция железа): 1) р-ция между  $Fe^{3+}$  и сульфосалициловой к-той (I); 2) маскировка  $Fe^{3+}$  при помощи NaF для устранения р-ции  $Fe^{3+}$  с I; 3) окисление  $Fe^{2+}$  при помощи  $K_2S_2O_8$  и последующая р-ция  $Fe^{3+}$  с I; 4) р-ция между  $Fe^{2+}$  и  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилем (II); 5) восстановление  $Fe^{3+}$  при помощи  $NH_2OH \cdot HCl$  и последующая р-ция  $Fe^{2+}$  с II; 6) маскировка  $Fe^{3+}$  при помощи NaF, применяемая для устранения помех со стороны  $Fe^{3+}$  при открытии  $Fe^{2+}$  при помощи II; 7) приближенное определение следов  $Fe^{3+}$  в воде с помощью I,  $K_3Fe(CN)_6$  и II (в присутствии  $NH_2OH \cdot HCl$ ), при котором для оценки кол-ва  $Fe^{3+}$  используют известные пределы разбавления (pD для  $K_3Fe(CN)_6$  I и II, соответственно 4,48; 5,48 и 6,18). Приведен перечень литературы к этому занятию.

**59805. Газовая печь для химических опытов.** Аляксалин (Four à gaz pour expériences de chimie. Alexaline), *Bull. Union physiciens*, 1957, 51, № 435, 484—485 (франц.)

Схемы и описание устройства печи, сконструированной М. Видали, удобной для проведения различных опытов (восстановление  $CO_2$  углеродом и  $Fe_2O_3$  окисью углерода, получение  $C_2H_4$  каталитич. гидратацией  $C_2H_5OH$  и т. п.).

**59806. Справочник Бейльштейна. 75 лет документации в области органической химии.** Рихтер (Beilstens Handbuch — 75 Jahre organisch-chemische Dokumentation. Richter F.), *Angew. Chem.*, 1958, 70, № 10, 279—284 (нем.)

О прошлом, настоящем и будущем этого издания История первого (1881—1882 гг.) и последующих изданий справочника. Актуальные вопросы текущей работы (границы охвата оригинального материала; календарные рубежи по исходной литературе; принципы систематизации; комплектование источников, подго-

товка рукописи; номенклатура и указатель). Начатое выпуском 3-е дополнение (охват литературы до 1950 г.) имеет предположительный объем 2000 печ. л.; 1-я часть 1-го тома (алифатич. углеводороды) вышла в конце 1957 г. Ведется работа над последующим (с 1950 г.) материалом. В конце статьи затрагиваются вопросы о роли и значении справочных книг и машинной информации (перфокарты) в современной справочной службе по органич. химии. Д. Т.

См. также: Статистич. методы 61679, 61762, 61882, 62808, 62910, 63266. Периодич. система 59811, 59842, 59947. Новый элемент 60394. Новые минералы 60467—60469. Классификация, терминология: геология 60456; морозия 61343; петрография углей 62127; кокс 62167; пластмассы 62800; машины произ-ва пластмасс 62858; лаковые пигменты и красители 62965; полимеры 63297; кровозаменители 23927Бх. История: суперфосф. пром-сть 61542, произ-во оптич. стекла 61728. Персоналии: Хлопин В. Г. 60439. Институты: радиохимия 61450, 61451; пластмассы 62800; изучение раковых заболеваний. 23699Бх. Конференции: дорожные гудроны 61788; консервирование древесины 62382; брод. пром-сть 62517; пищевая пром-сть 62589, 62592, 62593; ковч. пром-сть 63251. Преподование: общая химия 59810, 59811; аналитич. химия 60654. Учебная лит-ра: машины и аппарат. хим. пром-сти 61233; термодинамика 61234, 61236; фармац. химия 61971; технол. пригот. пи-

щи 62776. Справочные издания: 59813, 60056, 60208, 62777. Документация: геология 60456; пластмассы 62800. Стандартизация: исследование кокса 62167; пластмассы 62800. Применение сч.-реш. устройств 59956

## НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

59807. Известия высших учебных заведений Министрства высшего образования СССР. Приборостроение. Л., Ленингр. ин-т точной механ. и оптики

Двухмесячный журнал; выходит с 1958 г. Подписная плата 42 р. в год. (Сокращенное название в РЖ — Изв. высш. учебн. заведений. Приборостроение). Д. Т.

59808. Automatisation. Casopis pro teorii a praxi. (Автоматизация. Журнал теории и практики). Praha, SNTL (чешск.)

Ежемесячный журнал, выходит с 1958 г. (Сокращенное название в РЖ — Automatisation). Д. Т.

59809. Nõukogude Eesti tervishoid. Eesti NSV Tervishoiu Ministeeriumi häälekandja. (Здравоохранение Советской Эстонии. Орган Министерства Здравоохранения Эстонской СССР) Tallinn, Ajalehtede-Ajakirjade Kirjastus. (эст.)

Двухмесячный журнал, выходит с 1957 г. Подписная плата 24 р. в год. (Сокращенное название в РЖ — Nõukog. Eesti tervishoid). Д. Т.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор А. Б. Пейдиш

59810. Окисление, отнятие электронов и увеличение заряда. Бернар (Oxydation, dé-electronation, augmentation. Bernard Maurice), Bull. Union physiciens, 1958, 52, № 438, 277—279 (франц.)

59811. Методика определения периода, группы и важнейших свойств химических элементов по их порядковому номеру. Бесков С. Д., Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 99, 215—219

59812. Эмпирические формулы, применяемые при физико-химических вычислениях. Мичка, Шмидт (Empirické formule, vyskytující se ve fyzikálně chemických aplikacích. Mička Jiří, Schmidt Oskar), Aplikace mat., 1957, 2, № 6, 469—478 (чешск.; рез. русск., нем.)

Приводятся математич. выражение некоторых типов эмпирич. зависимостей, часто встречающихся в физ.-хим. расчетах прикладного характера.

Из резюме авторов

59813 К. Справочник химических величин. Ред. Атак (Handbook of chemical data. Ed. Attack Frederick William. Altrincham (Ches.), Sherratt, 1957, 637 pp., ill., 36 ch.) (англ.)

59814 К. Физико-химическое действие давления. Хейман (Physico-chemical effects of pressure. Hamann S. D. London, Butterworths Scient. Publs, 1957, IX, 246 pp. ill., 42 sh.) (англ.)

### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ

#### СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор Г. А. Соколик

59815. Ядерный потенциал зависящий от скоростей. II. Схема уровней. Фран, Леммер (Velocity-de-

pendent nuclear interaction. II. Level schemes. Fran W. E., Lemmer R. H.), Nuovo cimento, 1957, 6, № 5, 1221—1224 (англ.)

Ранее (сообщение I, РЖФиз, 1958, 5434) было изучено обобщенное ур-ние Шредингера, включающее эффективную массу  $M(r)$ . В настоящей работе рассматривается энергетич. спектр гамма-квантов, задающего обобщенное ур-ние Шредингера, в случае, если частица, описываемая этим ур-нием, находится в поле гармонич. осциллятора. Полученный потенциал, зависящий от скоростей, применяется к изучению схем уровней ряда элементов. В рассуждениях предполагается, что ядерный радиус равен  $r_0 = 1,2 \cdot 10^{-13}$  см.

Г. Соколик

59816.  $O^+ \rightarrow O^+$ -переход в  $Zr^{90}$ . Юаса Т., Лабриг-Фролова Ж., Февре Л., Изв. АН СССР, физ., 1957, 21, № 12, 1576—1579

Доклад на 7-м Всесоюзном совещании по ядерной спектроскопии (январь 1957 г.). Ю. Х.

59817. Определение  $T_{1/2}$  первого возбужденного состояния  $Cd^{111}$ . Майер, Мейер (Bestimmung der Halbwertszeit des ersten angeregten Zustandes von  $Cd^{111}$ . Maier A., Meyer K. P.), Helv. phys. acta, 1957, 30, № 7, 611—638 (нем.; рез. англ.)

Вновь измерено с высокой точностью  $T_{1/2}$  первого возбужденного состояния  $Cd^{111}$ .  $T_{1/2}$  найден равным  $84,1 \pm 0,5$  мксек. Измерения выполнены методом запаздывающих совпадений конверсионных электронов, отвечающих каскадным  $\gamma$ -лучам с  $E$  172 и 247 кэв. Найдено более точное значение  $T_{1/2}$   $Cd^{111}$ , равное  $2,81 \pm 0,01$  дня. Приведена схема уровней  $Cd^{111}$ .

Из резюме авторов

59818. Возбуждение изомерного состояния  $Ta^{181}$   $\gamma$ -лучами. Дрейпер, Хикок (Gamma-ray excitation of  $Ta^{181}$  isomer. Draper J. E., Hickok R. L.), Phys. Rev., 1957, 108, № 5, 1280—1283 (англ.)



Изучалось изомерное состояние  $Ta^{181}$  с  $E$  615 кэв, возбужденное тормозным  $\gamma$ -излучением с  $E$  (макс.) 6 Мэв. С помощью люминесцентного счетчика с NaJ(Tl) измерены  $T_{1/2}$  изомера и его  $\gamma$ -спектр.  $T_{1/2}$  равен  $18,1 \pm \pm 0,3$  мсек. Измеренные интенсивности  $\gamma$ -линий с  $E$  134, 346 и 482 кэв согласуются с результатами, полученными из анализа схемы  $\beta$ -распада  $Hf^{181}$ , при котором возбуждается это же состояние  $Ta^{181}$ . Приведена схема распада 615-Мэв уровня  $Ta^{181}$ . Г. Соколик

59819. Спектр уровней энергии  $C^{15}$  согласно изучению реакции  $Be^9(Li^7p)C^{15}$ . Мерфи (Energy level spectrum of  $C^{15}$  from the nuclear reaction  $Be^9(Li^7 p)C^{15}$  Murphy P. G.), Phys. Rev., 1957, 108, № 2, 421—426 (англ.)

Определены уровни энергии  $C^{15}$  путем измерения кинетич. энергии групп протонов р-ции  $Be^9(Li^7, p)C^{15}$ , наблюдавшейся при бомбардировке Ве-мишеней понами  $Li^7$  с  $E$  2 Мэв. Найдены уровни с  $E$  0,62; 2,48; 3,08; 4,26; 5,93; 6,58 и 8,18 Мэв. Непрерывный спектр протонов интерпретирован как отвечающий частично р-ции  $Be^9(Li^7, pn)C^{14}$ . Основное состояние и низшие уровни сравнены с уровнями  $N^{15}$ ; подтверждено существование низшего уровня  $N^{15}$  с изотопич. спином  $T = 3/2$ , обладающего  $E$  11,61 Мэв. Сравнение низколежащих уровней  $C^{15}$  и  $O^{17}$  указывает на сходство оболочечных структур этих ядер.

Резюме автора

59820. Возбужденные состояния  $Mn^{56}$ . Грин, Смит, Бьюкнер, Мацари (Excited states in  $Mn^{56}$ . Green J. W., Smith A. J., Buechner W. W., Mazari M.), Phys. Rev., 1957, 108, № 3, 841—843 (англ.)

Р-ция  $Mn^{55}(d, p)Mn^{56}$  исследовалась с помощью магнитного спектрометра. Пучком дейтронов электростатич. ускорителя облучались тонкие мишени из металлич. Mn. Обнаружено 124 группы протонов, соответствующих 100 возбужденным уровням  $Mn^{56}$  в интервале энергии возбуждения этого ядра до 6 Мэв. Энергия р-ции, отвечающая образованию  $Mn^{56}$  в основном состоянии, равна  $5,047 \pm 0,005$  Мэв. Энергия первого возбужденного уровня равна  $0,025 \pm 0,004$  Мэв, верхнего возбужденного уровня  $5,590 \pm 0,012$  Мэв.

В. Рудаков

59821. Развал  $Be^{9*}$  в состоянии с  $E$  2,43 Мэв. Боданский, Эклс, Халперн (Breakup of  $Be^{9*}$  (2,43 Mev). Bodansky D., Eccles S. F., Halpern I.), Phys. Rev., 1957, 108, № 4, 1019—1024 (англ.)

Изучен развал ядра  $Be^{9*}$  в состоянии с  $E$  2,43 Мэв, возбужденном при неупругом рассеянии  $\alpha$ -частиц с  $E$  42 Мэв на Ве-мишени. Наблюдали совпадения между неупруго рассеянными  $\alpha$ -частицами и частицами, испускаемыми при развале ядра. Найдено, что распад из указанного состояния происходит на 10% (по времени) путем испускания нейтрона с образованием  $Be^8$  в основном состоянии и меньше, чем на 1% путем испускания  $\gamma$ -лучей с переходом в основное состояние  $Be^9$ . Малая вероятность испускания нейтронов согласуется с характеристикой  $5/2^-$ , обычно приписываемой этому состоянию.

Резюме авторов

59822. Положения и ширина уровней  $O^{17}$  в области энергий от 4 до 6 Мэв. Браун (Positions and widths of  $O^{17}$  levels from 4- to 6-Mev excitation. Browne Cornelius P.), Phys. Rev., 1957, 108, № 4, 1007—1014 (англ.)

Путем изучения спектра протонов р-ции  $O^{16}(d, p)O^{17}$  с помощью масс-спектрографа высокой разрешающей силы измерены положения и ширины уровней  $O^{17}$  в области энергий возбуждения 4—6 Мэв. Проведено сравнение ширины, измеренных указанным непосредственным путем, со значениями, определенными из экспериментов по рассеянию нейтронов. Найдено, что уровень 0,87 Мэв является одиночным, а не дублетом,

как было недавно предположено. Обнаружены уровни с  $E$   $0,871 \pm 0,004$ ;  $3,055 \pm 0,004$ ;  $3,846 \pm 0,005$ ;  $4,553 \pm 0,006$ ;  $5,083 \pm 0,010$ ;  $5,215 \pm 0,005$ ;  $5,378 \pm 0,007$ ;  $5,695 \pm 0,005$ ;  $5,731 \pm 0,005$ ;  $5,866 \pm 0,005$  и  $5,94 \pm \pm 0,015$  Мэв.

Из резюме автора

59823. Коэффициент внутренней конверсии на внешней оболочке ксенона. Грин, Снелл (An internal conversion coefficient for the outermost electron shell in xenon. Green A. E. S., Snell A. H.), Proc. Roy. Soc., 1957, A242, № 1230, 400—402 (англ.)

Изучается изомерный М4-переход  $Xe^{131}$  (163 кэв) на внешней 5р-оболочке атома. В измерениях распределения заряда иона Хе было найдено, что в 0,62% всех случаев распада ядра Хе возникает однозарядный ион  $Xe^+$ . Основными процессами, приводящими к появлению  $Xe^+$ , как следует из анализа флуоресцентного выхода излучения атомной оболочки Хе после распада ядра, являются: 1) непосредственный конверсионный процесс на 5р-оболочке, 2) конверсия на 1s-оболочке с последующим радиационным переходом 5р — 1s-электрона в 1s-состояние. Вклад других процессов не превышает 0,02%. Вычисляется коэф. внутренней конверсии.

Д. Гречухин

59824.  $T_{1/2}$   $Tl^{196}$  и мультипольность 426-кэв перехода в  $Hg^{196}$ . Андерссон, Бургман, Юнг (The half-life of thallium 196 and the multipolarity of the 426 keV transition in mercury 196. Andersson G., Burgman J. O., Jung B.), Philos. Mag., 1958, 3, № 25, 105—106 (англ.)

Распад  $Tl^{196}$  изучался с помощью  $\beta$ -спектрометра с двойной фокусировкой.  $T_{1/2}$   $Tl^{196}$  найден равным  $1,8 \pm \pm 0,1$  часа. Отмечено, что наблюдаемый переход совпадает по энергии с распадом  $Tl^{197}$  с  $T_{1/2}$  2,7 часа, что может привести к неточности в определении  $T_{1/2}$   $Tl^{196}$ .

Переход  $Tl^{196} \rightarrow Hg^{196}$  принадлежит к типу E2. Г. С. 59825. Резонансная флуоресценция ядра  $O^{16}$ . Дуэлли, Гофман (Kernresonanzfluoreszenz an  $O^{16}$ . Duelli B., Hoffmann L.), Z. Naturforsch., 1958, 13a, № 3, 204—208 (нем.)

Изучались переходы из состояний с  $E$  7,12 (1—), 6,91 (2+) и 6,14 Мэв (3—) на основное состояние (0+) ядра  $O^{16}$ , сопровождаемые  $\gamma$ -излучением. Уровни с  $E$  7,12 и 6,91 Мэв имеют  $T_{1/2} > 0,4 \cdot 10^{-14}$  и  $0,9 \cdot 10^{-14}$  сек. соответственно.

Г. Соколик

59826. Исследование деления Bi и Ta при высоких энергиях по продуктам отдачи. Порайл, Шугарман (Recoil studies of high-energy fission of bismuth and tantalum. Porile Norbert T., Sugarman Nathan), Phys. Rev., 1957, 107, № 5, 1410—1421 (англ.)

Радиохимически исследованы свойства ряда осколков деления, образуемых при бомбардировке Bi и Ta протонами с  $E$  450 Мэв. После облучения мишень поглощителя растворялась, причем изотопы осаждались на бумажные диски с Al-подложкой. Найдено, что средняя полная кинетич. энергия, выделяемая при делении, равна 111 Мэв для Bi и 96 Мэв для Ta. Средняя выход энергии при делении Bi и Ta равен 160 и 190 Мэв соответственно. Найдено, что угловое распределение осколков деления имеет вид  $(a + e \cos^2 \theta)$  с  $e : a \approx 0$ , для Bi и  $(a + e \sin^2 \theta)$  с  $e : a \approx 0,2$  в случае Ta. Анализ кривой  $\beta$ -распада осадков давал возможность идентифицировать осколки деления. Были обнаружены изотопы  $Sc^{47, 48}$  с  $T_{1/2}$  3,4 дня и 44 часа соответственно;  $Mn^{54}$   $T_{1/2}$  2,6 часа;  $Cu^{64}$  и  $Cu^{67}$  с  $T_{1/2}$  12,8 и 61,5 часа соответственно;  $Sr^{91, 92}$  и  $Sr^{90}$  с  $T_{1/2}$  9,7; 2,7 часа и 53 дня соответственно, а также  $Sr^{82}$  с  $T_{1/2}$  27 дней и  $Y^{91}$   $T_{1/2}$  58 дней. Среди изотопов Pd преобладает  $Pd^{100}$

$T_{1/2}$  13,6 часа с малой примесью  $Pd^{112}$  с  $T_{1/2}$  21 час;  $Pd^{100}$  с  $T_{1/2}$  4,0 дня и 17-дневный  $Pd^{103}$ , образующийся в результате распада Та. Найдены  $Ba^{128}$ ,  $Ba^{133}$  и  $Ba^{138}$  с  $T_{1/2}$  2,0; 38,8 часа и 2,4 дня соответственно.

Г. Соколин  
59827. Исследование спектра электронов внутренней конверсии долгоживущих изотопов  $Eu^{152}$  и  $Eu^{154}$ . Бобыкин Б. В., Новик К. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 12, 1556—1572

Спектр конверсионных электронов смеси изотопов  $Eu^{152}$  и  $Eu^{154}$  с  $T_{1/2}$  13 и 16 лет соответственно исследовался с помощью магнитного  $\beta$ -спектрометра с двойной фокусировкой. Рассматривался  $Eu^{152}$  с  $T_{1/2}$  9,2 часа.

Определены мультипольность ряда переходов. Определено, что  $\gamma$ -переходы 121,77; 123,02; 244,66; 248,04; 344,32 и 411,23 кэВ являются переходами типа  $E2$ ;  $\gamma$ -переходы 86,46 и 105,3 кэВ — либо типа  $E1$ , либо смеси  $E2 + M1$ ; такой же смесью является и переход 103,2 кэВ. Показано, что переход 344,32 кэВ в  $Eu^{152}$  является  $E2$ . Построены схемы распада  $Eu^{152}$  и  $Eu^{154}$ . Линии с  $E$  21,45; 48,90 и 54,66 кэВ принадлежат изотопу с  $T_{1/2}$  230 дней.

Ю. Хольпов  
59828. Энергетические уровни ядра  $Tu^{169}$ . Баранов С. А., Полевой Р. М., Родионов Ю. Ф., Шишкин Г. В., Атомн. энергия, 1957, 3, № 9, 256—257

Радиоактивное излучение  $Yb^{169}$ , полученного при облучении иттербия в реакторе и последующем хроматографич. отделении от других редкоземельных элементов, было изучено с помощью магнитного и сцинтилляционного спектрометров, а также пропорционального счетчика. Обнаружено 13  $\gamma$ -переходов в ядре  $Tu^{169}$ : 8,42 ( $M1 + E2$ ); 20,74 ( $M1$ ); 63,13 ( $E1$ ); 93,62 ( $0,9 M1 + 0,1 E2$ ); 109,67 ( $M1$ ); 118,20 ( $E2$ ); 130,48 ( $E2$ ); 177,21 ( $0,75 M1 + 0,25 E2$ ); 197,97 ( $M1$ ); 240,6 ( $E1$  ?); 260,8 ( $E1$  ?); 307,7 ( $E2$ ) кэВ. Установлены следующие уровни ядра  $Tu^{169}$ : 8,42; 118,20; 138,90; 316,06; 379,19; 472,8 кэВ. Первые 3 уровня являются, по-видимому, вращательными и имеют спины и четности  $3/2^{\pm}$ ,  $5/2^{\pm}$ ,  $7/2^{\pm}$ , соответственно. Уровням 316,06; 379,19 и 472,8 кэВ можно приписать спины и четности  $7/2^{\pm}$ ,  $7/2^{\pm}$  и  $9/2^{\pm}$ .

Б. Юрьев

59829. Число мгновенных нейтронов при делении  $U^{235}$ ,  $U^{238}$ ,  $Th^{232}$  и  $Np^{237}$  быстрыми нейтронами. Кузьминов Б. Д., Куцаева Л. С., Бондаренко И. И., Атомная энергия, 1958, 4, № 2, 187—188

59830. Среднее число мгновенных нейтронов при делении  $U^{233}$ ,  $U^{235}$ ,  $Pu^{239}$  нейтронами с энергией 1 и 15 МэВ. Смиренин Г. Н., Бондаренко И. И., Куцаева Л. С., Мищенко Х. Д., Прохорова Л. И., Шеметенко Б. П., Атомная энергия, 1958, 4, № 2, 188—190

59831. Неупругое рассеяние протонов и дейтронов с энергией 4 МэВ на разделенных изотопах  $Dy^{161}$ ,  $Dy^{163}$ ,  $Yb^{171}$  и  $Yb^{173}$ . Эльбек, Нильсен, Оlesen (Inelastic scattering of 4-Mev protons and deuterons from separated isotopes of  $Dy^{161}$ ,  $Dy^{163}$ ,  $Yb^{171}$  and  $Yb^{173}$ . Elbek B., Nielsen K. O., Olesen M. C.), Phys. Rev., 1957, 108, № 2, 406—410 (англ.)

С помощью магнитного спектрометра исследовалось неупругое рассеяние протонов и дейтронов с  $E$  до 4,3 МэВ на нечетных изотопах Dy и Yb. Для регистрации рассеянных частиц использовались фотографияч. пластинки. Мишени из чистых изотопов редкоземельных элементов изготовлялись на электромагнитной разделительной установке. Получены группы, соответствующие двум нижним ротационным состояниям в  $Dy^{161}$  при 44 и 102 кэВ, в  $Dy^{163}$  при 74 и 170 кэВ, в  $Yb^{171}$  при 67 и 76 кэВ и в  $Yb^{173}$  при 78 и 181 кэВ. Найдены приведенные вероятности  $E2$ -переходов для этих со-

стояний. Приведены схемы уровней для изотопов Dy и Yb.

А. Ахматов  
59832. Реакции  $Co^{59}(n, \alpha)Mn^{56}$  и  $Mn^{55}(n, \alpha)V^{52}$ , вызванные нейтронами с  $E$  14,8 МэВ. Кумаба, Такакоси, Огата, Цунеока, Оки ( $Co^{59}(n, \alpha)Mn^{56}$  and  $Mn^{55}(n, \alpha)V^{52}$  reactions induced by 14.8-Mev neutrons. Kumabe Isao, Takakoshi Eiko, Ogata Hiroshi, Tsuneoka Yoshikazu, Oki Shinpei), J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, № 2, 129—132 (англ.)

Исследовалось угловое и энергетич. распределение  $p$ -дий  $Co^{59}(n, \alpha)Mn^{56}$  и  $Mn^{55}(n, \alpha)V^{52}$ , идущих под действием 14,8 МэВ нейтронов. Исследование велось методом ядерных эмульсий (пластинки Илфорд С2). Приведены энергетич. и угловые распределения. Показано, что  $\alpha$ -частицы с энергией, лежащей ниже кулоновского барьера, излучаются в большем кол-ве, чем можно было ожидать согласно статистич. теории с обычным потенциалом. Полученные результаты можно объяснить в терминах ядерного потенциала, введенного ранее (РЖФиз, 1958, 17257).

Г. Соколик  
59833. Исследование  $\gamma$ -лучей, испускаемых ядрами V, Mn, Co и Al при захвате тепловых нейтронов. Грошев Л. В., Демидов А. М., Луценко В. Н., Пелехов В. И., Атомн. энергия, 1957, 3, № 9, 187—203

На комитоновском магнитном спектрометре измерены энергии и интенсивности  $\gamma$ -лучей, испускаемых ядрами  $V^{52}$ ,  $Mn^{56}$ ,  $Co^{60}$  и  $Al^{28}$  при захвате тепловых нейтронов. В случае  $V^{52}$  спектр  $\gamma$ -лучей изучался в области от 0,25 до 11,5 МэВ, и найдено 28 линий. В случае Mn, Co и Al спектры  $\gamma$ -лучей исследовались в области от 0,25 до 8 МэВ. В спектре  $Mn^{56}$  найдено 38 линий, причем 7 из них связаны с  $\beta$ -распадом  $Mn^{56}$ . В случае  $Co^{60}$  найдено 40 линий. Определено среднее значение энергии связи последнего нейтрона в  $Co^{60}$ , равное  $7,491 \pm 0,01$  МэВ. Для Al найдены 24 линии. Из полученных данных, используя также результаты других авторов по  $p$ -диям ( $n, \gamma$ ) и ( $d, p$ ), построены схемы  $\gamma$ -переходов в ядрах  $V^{52}$ ,  $Mn^{56}$ ,  $Co^{60}$  и  $Al^{28}$ .

Б. Юрьев  
59834. К изучению реакции ядерного фотоэффекта  $Mo^{100}(\gamma, p)Nb^{99}$ . Ферреро, Хансон, Мальвано, Трибуно (Sulla reazione fotoneucleare  $Mo^{100}(\gamma, p)Nb^{99}$ . Ferrero Filippo, Hanson Alfred Olaf, Malvano Renato, Tribuno Carlo), Atti Acad. Naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis. mat. e natur., 1957, 23, № 1-2, 55—59 (итал.)

Изучалось испускание протонов в  $p$ -ции  $Mo^{100}(\gamma, p)Nb^{99}$  вплоть до энергии  $\gamma$ -излучения, равной 30 МэВ. Из кривой активации авторы определили ход сечения  $p$ -ции  $Mo^{100}(\gamma, p)Nb^{99}$  в зависимости от энергии. Это сечение имеет максимум при 22 МэВ. Величина сечения не может быть объяснена моделью промежуточного ядра.  $T_{1/2} Nb^{99}$  считается равным 2,5 мин.

С. Ф.

См. также: Радиоактивные изотопы 60085, 60089, 60090, 60093, 60099, 60106

## АТОМ

Редактор Н. М. Яшин

59835. О квазиклассических одноэлектронных функциях. I. Связанные состояния. II. Состояния непрерывного спектра. Жирнов Н. И., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 2, 125—137; 138—143

I. По методу Фока и Петрашень (Фок В. А., Докл. АН СССР, 1934, 3, 147; Петрашень М. И., Докл. АН СССР, 1945, 50, 147) производится расчет квазиклассич. радиальных одноэлектронных атомных функций в свя-



занных состояниях. Экранирующее влияние атомных электронов учитывается с помощью потенциала Томаса—Ферми, исправленного на малых и больших расстояниях от ядра. Радиальные квазиклассич. одноэлектронные функции представляются в виде  $R_{nl}^{ВКБ}(r) = A \times (dS/dr)^{-1/2} S^{l+1} \exp(-ZS/n) F(-n+l+1; 2l+2; 2ZS/n)$ , где функция экранирования  $S(r)$  определяется из ур-ний:  $\int_{r_1}^r V 2\epsilon_{nl} - 2U(r) - l(l+1)/r^2 dr = = \int_{S_1}^S V - Z^2/n^2 + 2Z/S - l(l+1)/S^2 dS$  для состояний с  $l \neq 0$  и  $\int_0^r V 2\epsilon_{n0} - 2U(r) dr = \int_0^S V - Z^2/n^2 + (2Z/S) dS$  для  $s$ -состояний. Обозначения:  $r_1$  — поворотная точка классич. движения;  $U(r)$  — экранированный потенциал ядра. Для определения приближенных одноэлектронных уровней энергии  $\epsilon_{nl}$  выведены соответствующие квазиклассич. правила квантования. С помощью последних найдены уровни энергии атомов Ag, In и Gd, удовлетворительно (с погрешностью не более 6—7%) согласующиеся с опытом (за исключением самых внешних атомных оболочек). Показывается, что функцию экранирования  $S(r)$  с достаточной точностью можно аппроксимировать логарифмич. функцией. В этом приближении одноэлектронные квазиклассич. функции  $R_{nl}^{ВКБ}(r)$  представляются в аналитич. виде. Приведены соответствующие функции для атомов Ag и In. С помощью последних производится расчет относительных интенсивностей линий  $K$ -серий рентгеновских спектров указанных атомов, приводящий к удовлетворительному согласию с опытом. Отмечается, что процесс построения приближенных радиальных функций можно значительно упростить, если вместо трудоемкого определения одноэлектронных уровней  $\epsilon_{nl}$  из квазиклассич. ф-л квантования воспользоваться их эксперим. значениями. Хотя получаемые таким путем функции не будут точными в смысле метода Фока—Петрашеня, они не уступают по своей точности функциям Слейтера.

II. На основании методики, развитой выше, вычисляются квазиклассич. одноэлектронные радиальные функции  $R_{nl}^{ВКБ}$  для электрона с положительной энергией  $\epsilon$ , движущегося в поле исправленного атомного потенциала Томаса—Ферми  $U(r)$ . Функции  $R_{nl}^{ВКБ}$  выражаются через водородные функции сплошного спектра от функции экранирования  $S(r)$  определяемой ур-нием  $\int_{r_1}^r V [2\epsilon - U(r)] - [l(l+1)/r^2] dr = \int_{S_1}^S V 2E + 2Z/S - - [l(l+1)/S^2] \cdot dS$ . Энергетич. параметр  $E$  выбирается так, чтобы приближенные радиальные функции  $R_{nl}^{ВКБ}$  в поворотных точках классич. траектории в точности удовлетворяли ур-нию Шредингера для электрона в поле с потенциалом  $U(r)$ . При достаточно высоких энергиях электрона  $\epsilon$  параметр  $E$  близок к  $\epsilon$ , функция экранирования мало отличается от линейной  $S(r) = \lambda r$ . В этом приближении для функции экранирования радиальные функции имеют вид:  $R_{nl}^{ВКБ}(r) = A r^l \exp(-iZr/na_0) \times \times F(l+1+in; 2l+2; 2iZr/na_0)$ , где  $A$  — нормировочный множитель;  $n = Z/(2E)^{1/2}$ . Указанная аппроксимация приемлема всюду, за исключением очень больших расстояний от ядра. Полученные функции могут применяться для вычисления матричных элементов переходов из состояний дискретного спектра в непрерывный спектр, но их надо с осторожностью использовать при оценке матричных элементов переходов из какого-либо одного состояния сплошного спектра в другое состояние того же спектра.

Т. Ребане  
59836. Предельное поведение атомных волновых функций для больших атомных номеров. II. Фросс (The limiting behaviour of atomic wave functions for

large atomic number. II. Froese Charlotte), Proc. Roy. Soc., 1958, A244, № 1238, 390—397 (англ.).

Уточняется асимптотич. разложение атомных волновых функций  $P_N(nl; r)$  по обратным степеням атомного номера  $N$ , данное ранее (сообщение I, РЖХим, 1957, 68135), посредством учета члена, пропорционального  $N^{-3}$ .  $P_N(nl; r) = N^{1/2} [P_H(nl; \rho) + N^{-1}Q(nl; \rho) + N^{-2}R(nl; \rho) + \dots]$ . Функции  $P_H$  и  $Q$  определены в сообщении I. Для функции  $R(nl; \rho)$  получено дифференциальное ур-ние, которое численно интегрируется для атомных конфигураций, характеризующихся внешними электронными группами  $(2p)^6, (3s)^6, (3p)^6, (3d)^6$  и  $(3d)^{10}$ . Полученные результаты позволяют определить предельные значения производных от констант экранирования  $\sigma(nl)$  по среднему радиусу электронной орбиты  $\langle r \rangle$  (величины  $d\sigma(nl)/d\langle r \rangle$  в случае, когда  $N \rightarrow \infty$  и  $\langle r \rangle \rightarrow 0$ ). С помощью этих предельных значений  $d\sigma/d\langle r \rangle$  и предельных значений  $\sigma(nl)$ , найденных в сообщении I, строятся уточненные графики зависимости констант экранирования  $\sigma$  от среднего радиуса  $\langle r \rangle$  для атомных конфигураций, указанных выше.

Т. Ребане  
59837. О теоретической величине энергии основного состояния атома He I. Плювинаж (Sur la valeur théorique de l'énergie de l'état fondamental de He I. Pluvinaige P.), J. phys. et radium, 1957, 18, № 7, 474—475 (франц.).

На основе предложенного ранее метода (РЖХим, 1958, 13454) решено ур-ние Шредингера для двух электронов (атом HeI). Волновая функция выбрана в виде суммы 13 известных основных функций, представляющих наиболее важные состояния двух электронов. Найдены коэф. при всех слагаемых и энергии основного состояния  $E = -2,9038921$  ат. ед. Лучшие значения этой величины получены ранее Киношита ( $E = -2,9037225$ ) и Хиллераасом и Митдалом ( $E = -2,903728$ ). В противоположность часто высказывавшемуся мнению, что столь большое расхождение обусловлено какими-то физ. эффектами, автор объясняет его недостатками в методе вычисления.

А. Чичерин  
59838. Решение нерелятивистского уравнения Шредингера для состояний  $(2s)^2 \ ^1S$  атома гелия и отрицательного иона водорода. Холёйен (The  $(2s)^2 \ ^1S$  state solution of the non-relativistic Schrödinger equation for helium and the negative hydrogen ion. Holøien E.), Proc. Phys. Soc., 1958, 71, № 459, 357—368 (англ.).

Электронная волновая функция двукратно возбужденного состояния  $(2s)^2 \ ^1S$  атома He (или иона H<sup>-</sup>) в приближении, не учитывающем движения ядра, ищется в виде линейной комбинации отдельных конфигураций, составленных из произведений одноэлектронных радиальных функций (присоединенных функций Лагерра) на полиномы Лежандра от косинуса угла между радиус-векторами двух электронов. Уровни энергии и волновые функции находятся варьированием коэф. при отдельных конфигурациях (приводящим к соответствующему вековому ур-нию) с последующей минимизацией корней векового ур-ния по отношению к параметру масштаба в радиальных волновых функциях. Получаемая таким путем приближенная волновая функция, приписываемая состоянию  $(2s)^2 \ ^1S$ , ортогональна ко всем приближенным волновым функциям, относящимся к более низким корням векового ур-ния, но не является ортогональной к бесконечной последовательности волновых функций однократно возбужденных состояний  $1sns$ . Это обстоятельство вносит в результаты расчета существенный элемент неопределенности. Расчеты выполнены с помощью электронной вычислительной машины в различных приближениях, отличающихся числом учиты-

аемых конфигураций. Вычисленные в конечном приближении (20-параметровое приближение) значения энергии связи электронов в основном  $(1s)^2 1S$  и в двукратно возбужденном состоянии  $(2s)^2 1S$  соответственно равны: для атома He 197770,4 и 65508,5 см<sup>-1</sup>; для иона H- 5645 и 6542,7 см<sup>-1</sup>. Обсуждается вопрос об идентификации некоторых линий в далеком УФ-спектре атома He.

Т. Ребане  
59839. Расчет градиента электрического поля в атомах. Бендерский В. А., Блюменфельд Л. А., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 4, 402—405

Проведены расчеты градиента электрич. поля электронов в точке, в которой находится ядро, на основе эксперим. данных спинового расщепления в тонкой атомной структуре и произведен прямой расчет градиента при помощи электронных волновых функций. Предположено, что электрич. поле создается только валентными р-электронами. В качестве волновых функций использованы функции Слейтера в поле экранированного ядра с эффективным зарядом  $Z_i = Z - n$ , где  $n$  — главное квантовое число соответствующего электрона. Оба метода дали совпадающие результаты вплоть до элементов IV периода. Учет поляризации заполненных оболочек и создаваемого ими поля привел к совпадению эксперим. и теор. значений и для IV периода. Эффект поляризации заполненных оболочек составляет 20—30% всего градиента.

А. Чичерин  
59840. Переход между уровнями сверхтонкой структуры в  $\mu$ -мезоатоме водорода. Герштейн С. С., Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 2, 463—468 (рез. англ.)

Рассмотрен механизм «перескока»  $\mu$ -мезона к другому протону, приводящий к переходу мезоатома водорода в основное состояние сверхтонкой структуры (СТС). Гамильтониан взаимодействия  $\mu$ -мезона с двумя протонами содержит кулоновские члены и  $\delta$ -образные взаимодействия спина мезона со спинами протонов. Эффективное сечение перескока, вычисленное как неупругое рассеяние медленных мезонов, оказывается равным  $\sigma \approx 150 \pi k_0 k^{-1}$ , где  $k_0 = (M\Delta e)^{1/2}$ ,  $\Delta e$  — разность энергий верхнего и нижнего уровней СТС мезоатома (с полными спинами 1 и 0), а  $M$  — масса протона (в единицах  $m_\mu$ ). Вероятность перехода  $W \approx 2 \cdot 10^6$  сек.<sup>-1</sup> оказывается на 3 порядка больше вероятности распада  $\mu$ -мезона. Отсюда автор делает вывод, что  $\mu$ -мезоны, попадающие в водород, должны полностью деполаризоваться, а нейтроны, получающиеся при захвате протоном мезона, полностью поляризуются в направлении своего движения.

А. Зимин  
59841. Эффект Штарка в неоднородном поле. III. Вычисление возмущения для волновой функции с квантовыми числами  $L, S, J, M_j$ . Керель (Effet Stark dans un champ non uniforme. III. Calcul de la perturbation en fonction des nombres quantiques  $L, S, J, M_j$ . Caugel Roger), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 10, 1265—1267 (франц.)

Рассматривается возмущение волновой функции электрона с квантовыми числами  $L, S, J, M_j$ , вызываемое градиентом электрич. поля близко расположенного иона. Смещение энергии пропорционально квадрату заряда:  $\Delta E = (qe^2/2a^3)r^{-2}A(L, S, J, M_j)$ . Обозначения и метод вычисления величины  $A$  аналогичны использованным ранее (РЖФиз, 1956, 35806). Сравнивать по величине полученное возмущение с обычным эффектом Штарка за счет напряженности электрич. поля иона не имеет смысла, поскольку в последнем случае эффект обратно пропорционален четвертой степени расстояния до иона. Поэтому рассматриваемый эффект больше обычного на больших расстояниях и сравнивается с ним, когда ион находится на расстоянии по-

рядка радиуса сферы Вайскопфа. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 6871.

А. Чичерин  
59842. Важнейшие таблицы периодической системы. Мейжерс (Die wichtigsten Tabellen des Periodensystems. Mazurs Eduard), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 7, 195—203 (нем.)

Подробно описаны графич. формы представления периодического закона Менделеева, предложенные с момента установления закона, а именно: 1) таблицы различной формы для больших и малых периодов, 2) представление в виде плоской спиральной кривой и 3) представление в виде трехмерной спиральной кривой. Библ. более 60 назв.

Д. Гречухин

См. также: Расчет многоэлектронных систем 59957. Изотопия 60092. Периодич. системы 60394

## МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев

59843. Химическая связь. Критическое рассмотрение систематики, способов выражения и представления с помощью структурных формул. Хюккель (Die chemische Bindung. Kritische Betrachtung der Systematik, der Ausdrucksweisen und der formelmäßigen Darstellung. Mückel Walter), J. prakt. Chem., 1957, 5, № 3-4, 105—174 (нем.)

59844. Определение волновых функций и электронной плотности бериллия в различных физических и химических состояниях. Приложение к расчету изменения периода захвата бериллием-7. Жак (Détermination de la fonction d'onde et de la densité électroniques du béryllium dans ses différents états physiques et chimique. Application a la variation de la période de capture du <sup>7</sup>Be. Jacques Robert), Cahiers phys., 1956, № 75—76, 17—32 (франц.)

В случае газообразного бериллия ур-ния Хартри — Фока решаются приближенно. Вычислена электронная плотность в BeO, BeF<sub>2</sub>, BeCl<sub>2</sub>. На решение ур-ния Томаса — Ферми — Дирака для статистич. потенциала накладывается условие непрерывности потенциала и электронной плотности на границе соседних атомов с различными  $Z$ . Учитывая по методу Гомбаша — Гапшара такое изменение одного из граничных условий, из известных решений для отдельных  $Z$  автор получил решение для хим. соединений. Найденные изменения плотности вблизи ядра по сравнению с чистым бериллием сопоставлены с эксперим. значениями постоянной распада в различных хим. состояниях Be<sup>7</sup>.

М. Листенгартен

59845. Электронные спектры радикалов и ионов циклических ароматических углеводородов. Лонг-Хиггинс, Мак-Юэн (Electronic spectra of cyclic aromatic hydrocarbon radicals and ions. Longuet-Higgins H. C., McEwen K. Lenore), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 719—723 (англ.)

Полуэмпирическим методом МО рассчитаны энергии и моменты переходов циклич. радикалов, бирадикалов и ионов от C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> до C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>2+</sup> в предположении плоской симметричной формы. Конфигурационное взаимодействие учитывалось только для конфигураций равной энергии. Радикалы C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> в этом приближении имеют вырожденные основные состояния и должны иметь менее симметричную структуру. В случае нейтр. бирадикалов C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> нижние триплетное и синглетное состояния имеют равную энергию, но при полном учете двухэлектронных интегралов триплетное оказалось бы ниже. Разрешенные симметрией переходы могут оказаться частично или полностью запрещенными, если возбужденное состояние



включает более одной конфигурации и моменты перехода из основного состояния взаимно компенсируются, напр.,  $^2A''$   $C_6H_6$ ,  $^3E_u$   $C_4H_4$ ,  $^3E_g$   $C_6H_6$ . Показано, что у углеводородов с  $2(2n+1)$  атомами в цикле валентные колебания связей C—C вызывают взаимодействие части запрещенных переходов с разрешенными и эти запрещенные переходы должны быть более интенсивными, напр. нижнее  $^1B_{1u}$  и одно из  $^1E_{2g}$  для  $C_6H_6$ . Качественно рассмотрены 2 неплоские модели молекулы  $C_6H_6$ . Показано, что в обоих случаях молекула должна иметь синглетное основное состояние. Длинноволновый переход  $D_{2d}$  модели запрещен, тогда как следующий — разрешен. Для  $D_4$  модели имеют место обратные соотношения.  $D_{2d}$  модель лучше соответствует эксперим. максимумам поглощения  $C_6H_6$ : 2800, 2000 Å,  $I_g$  2,5, 4,3.

Г. Дядюша  
59846. Электронная структура гетероциклических соединений. I. Ультрафиолетовые спектры поглощения производных пиридина. Цубо м у р а. (Tsubomura Hiroshi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 293—298 (японск.)

Методом ЛКАО МО рассчитаны энергии  $\pi$ -электронов одно-, дву- и тризамещ. пиридина. Молекула пиридина рассчитывалась с параметрами  $\alpha_N = \alpha_C + \beta$  ( $\alpha$  — кулоновские интегралы),  $\beta_{CN} = \beta_{CC} = \beta$  ( $\beta$  — резонансные интегралы); интегралами перекрывания пренебрегали. При расчете энергий возбужденных состояний пиридина, которые скоррелированы в настоящей работе с соответствующими состояниями бензола, учитывалось взаимодействие конфигураций, приводящее к расщеплению вырожденных состояний. В первом приближении теории возмущений рассчитан сдвиг полосы  $38\,350\text{ см}^{-1}$  пиридина в зависимости от потенциала ионизации заместителя одно-, дву- и тризамещ. пиридина. Рассмотрено также изменение интенсивности этой полосы при введении заместителей.

Е. Никитин

59847. Корреляция электронов в молекулах. II. Молекула бензола. Колос (Electron correlation in molecules. II. The benzene molecule. Kolos Wlodzimierz), Acta phys. polon., 1957, 16, № 4, 267—278 (англ.; рез. русск.)

Возбужденные уровни энергии молекулы бензола вычисляются расширенным методом антисимметризованных МО, как это делалось автором для молекулы этилена (сообщение I, РЖХим, 1958, 42240). Предлагается использовать 2-электронные волновые функции для пар электронов с противоположными спинами в синглетных состояниях  $\psi_{mn}(r_i, r_j) = \{\Phi_m(r_i)\Phi_n(r_j) + \Phi_m(r_j)\Phi_n(r_i)\}/\sqrt{2}$  и обычные 1-электронные для двух электронов с одинаковыми спинами в триплетных состояниях. Используемый в работе метод учитывает только электростатич. корреляцию электронов с противоположными спинами и относящихся к одной паре, и пренебрегает электростатич. корреляцией электронов с одинаковыми спинами и электронов с противоположными спинами, относящихся к различным парам. Влияние корреляции на кинетич. энергию  $\pi$ -электронов и на их взаимодействие с остовом молекулы также не учитывается. Приведенные результаты вычислений хорошо согласуются с эксперим. данными. Эксперим. полоса при  $6,2\text{ эв.}$  отнесена к переходу  $^1B_{1u} \leftarrow ^1A_{1g}$ .

А. Чистяков  
59848. Модель свободного электрона, полосы обертонов и колебательная структура спектров поглощения полиенов и полиенинов. Дале (The free-electron model, «overtone» bands, and vibrational structure in absorption spectra of polyenes and polyenynes. Dale Johannes), Acta chem. scand., 1957, 11, № 2, 265—274 (англ.)

Ранее найденные эмпирич. соотношения (РЖХим, 1957, 29568) обоснованы теоретически при помощи модели свободного электрона. Приведены кривые смещений электронной плотности при переходах с верхнего заполненного на незаполненные и с заполненных на нижний незаполненный уровни гексаена. Огибающие этих кривых напоминают колебания струны. Они показывают, что при  $f \rightarrow g$ -переходе (в обозначениях Плетта) наибольшему возбуждению подвергаются связи, расположенные посредине цепи, напротив, у первого обертона эта часть цепи почти не возбуждается, а наибольшее возбуждение падает на связи, расположенные посредине обеих половин цепи, и т. д. Показано, что частоты переходов с верхнего заполненного уровня на  $s$ -тый незаполненный у полиенов определяются отношением  $s/N$ , где  $N$  — число  $\pi$ -электронов, в соответствии с эмпирич. соотношениями. Высказаны соображения, почему именно этот из  $s$  возможных переходов обнаруживается в спектрах поглощения. Частоты собственных колебаний связей, подвергающихся наибольшему возбуждению и, следовательно, сильнее всего изменяющих свой порядок при переходе, вносят наибольший вклад в колебательную структуру полосы поглощения, что подтверждается спектрами 20 полиенов и полиенинов. С удлинением цепи сопряжения уменьшается абс. величина изменений порядков связей и увеличивается интенсивность первой колебательной полосы. Замещение двойных связей тройными в полиенах вызывает тем более сильный гипсохромный сдвиг, чем большее возбуждение падает на эти связи. Подобно кумуленовым и  $\pi$ -связям, тройные связи понижают интенсивность полос поглощения, если на них падает возбуждение, с одновременным повышением интенсивности тех обертонов, у которых возбуждение на них не падает. Это иллюстрируется спектрами дегидрокориноидов. Из сравнительно небольшой интенсивности первых обертонов у полиенинов и полиенов с нечетными кумуленовыми связями делается вывод, что наиболее устойчивой конфигурацией вокруг этих групп должна быть плоская *транс*-конфигурация.

Г. Дядюша  
59849. Пентакоординация трехвалентного никеля. О трибромоди-(триэтилфосфино)-никеле. Джакометти, Скатури, Турко (Pentacoordinazione del nichel trivalente. Sul complesso nichel-tribromo-trietilfosfina. Giacometti Giovanni, Scaturin Vladimiro, Turco Aldo), Ricerca scient., 1957, 27, № 8, 2449—2454 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Ранее предложенная (Daudel R., Bucher A., J. Chem. Phys., 1945, 42, 6) теория пентакоординации обсуждается на примере  $NiBr_3 \cdot [P(C_2H_5)_3]_2$ . В противоположность упомянутой теории авторы доказывают, что критерия прочности связи недостаточно для выбора конфигурации из числа возможных при пентакоординации (тетрагон, пирамида и тригон. бипирамида).

Из резюме авторов  
59850. Масс-спектрометрическое обнаружение молекулярного иона  $(HeNe)^+$  в положительном столбе. Паль, Веймер (Massenspektrometrischer Nachweis des Molekeliions  $(HeNe)^+$  in der positiven Säule. Pahl M., Weimer U.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 18, 487 (нем.)

С помощью масс-спектрометра обнаружено образование ионов  $(HeNe)^+$  в положительном столбе тлеющего разряда в смеси He и Ne. Относительная величина ионного тока  $(HeNe)^+$  увеличивается с ростом давления в разрядной трубке. Наиболее вероятный механизм образования этих ионов — столкновение возбужденных атомов He с атомами Ne. Л. Горюхов  
59851. Реакция  $He_2^+ + Ne \rightarrow Ne^+ + 2He$  в положительном столбе. Паль, Веймер (Die Reaktion



$\text{He}^+ + \text{Ne} \rightarrow \text{Ne}^+ + 2\text{He}$  in der positiven Säule. Pahl M., Weimer U., Z. Naturforsch., 1958, 13a, № 1, 50—51 (нем.)

При масс-спектрометрич. изучении тлеющего разряда в смеси He и Ne обнаружено уменьшение отношения  $\text{He}_2^+ / (\text{He}^+ + \text{HeNe}^+)$  с ростом содержания Ne в смеси. Для объяснения этого эффекта предложена реакция  $\text{He}_2^+ + \text{Ne} \rightarrow \text{Ne}^+ + 2\text{He}$ . Так как не найдено связи между образованием  $\text{HeNe}^+$  и уменьшением  $\text{He}_2^+$ , то реакция  $\text{He}_2^+ + \text{Ne} \rightarrow \text{HeNe}^+ + \text{He}$  отвергается; она маловероятна также и по энергетич. соображениям.

Л. Горохов  
59852. Образование отрицательных ионов  $\text{H}^-$  при столкновении электронов с молекулами водорода. Хвостенко В. И., Дукельский В. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 1957, 33, № 4, 851—855 (рез. англ.)

С помощью масс-спектрометра высокой чувствительности изучено образование ионов  $\text{H}^-$  при столкновении электронов с молекулами  $\text{H}_2$ . Учитывался фон  $\text{H}^-$  от ионизации остаточных паров воды. Узкий максимум на кривой зависимости выхода ионов  $\text{H}^-$  от энергии электронов при 14,5 эВ приписан резонансному процессу  $\text{H}_2 + e \rightarrow (\text{H}_2^-) \rightarrow \text{H}^- + \text{H}$  с образованием осколков, обладающих значительной кинетич. энергией. Грубая оценка эффективного сечения этого процесса дает величину порядка  $10^{-21} \text{ см}^2$ . При больших энергиях электронов обнаружен процесс  $\text{H}_2 + e \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^- + e$ .

Л. Горохов  
59853. Ионизация и диссоциация при электронном ударе. П. Трифторид бора и трихлорид бора. Марриотт, Краге (Ionization and dissociation by electron impact. II. Boron trifluoride and boron trichloride. Marriott J., Craggs J. D.), J. Electron. and Control, 1957, 3, № 2, 194—202 (англ.)

Сняты масс-спектры  $\text{BF}_3$  (I) и  $\text{BCl}_3$  (II) при энергии ионизирующих электронов 75 эВ и измерены потенциалы появления ионов. Относительные интенсивности ионов в спектрах и потенциалы появления соответствующих ионов (в скобках) в эВ: I  $\text{BF}_3^+$  5,5 ( $15,7 \pm 0,1$ ),  $\text{BF}_2^+$  100 ( $16,17 \pm 0,05$ ),  $\text{BF}^+$  0,92 ( $25,2 \pm 0,2$ ),  $\text{B}^+$  1,6 ( $30,6 \pm 1$ ),  $\text{BF}_2^{2+}$  0,78,  $\text{F}_2^+$  0,12,  $\text{F}^+$  1,2 ( $31,5 \pm 2$ ),  $\text{F}^-$  1,1 ( $11,4 \pm 0,2$ ); II  $\text{BCl}_3^+$  35,0 ( $12,03 \pm 0,02$ ),  $\text{BCl}_2^+$  100 ( $13,01 \pm 0,02$ ),  $\text{BCl}^+$  5,7 ( $18,54 \pm 0,07$ ),  $\text{B}^+$  2,15 ( $18,4 \pm 0,2$ ),  $\text{BCl}_2^{2+}$  2,6 ( $33,77 \pm 0,07$ ),  $\text{Cl}^-$  120 ( $\approx 0$ ). Интенсивности отрицательных ионов соответствуют максимуму кривой ионизации. Обсуждены механизмы образования различных ионов. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 10841.

Л. Горохов  
59854. Прилипание медленных электронов к молекулам  $\text{SF}_6$  и  $\text{CCl}_4$ . Бучельникова Н. С., Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 2, 519—521

На установке типа Лозье с применением квазимонохроматизации электронов методом разностей задерживающих потенциалов (РЖХим, 1957, 4900) определены энергии и сечения резонансного захвата медленных электронов в  $\text{SF}_6$  (I) и  $\text{CCl}_4$  (II) в процессах  $\text{SF}_6 + e \rightarrow \text{SF}_6^-$  и  $\text{CCl}_4 + e \rightarrow \text{CCl}_4^- + \text{Cl}^-$ . Найдено, что в I максимум сечения захвата находится при энергии электронов  $0,00 \pm 0,01$  эВ, а в II при энергии  $0,02 \pm 0,01$  эВ. Сечения рассчитаны в предположении, что захват происходит в интервале 0,05 эВ, и оказались равными для I  $(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-15}$  и для II  $(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ .

Е. Франкевич  
59855. Возбужденные состояния молекулярных ионов  $\text{HF}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$ . Фрост, Мак-Дауэлл (Excited states of the molecular ions of hydrogen fluoride, hydrogen iodide, water, hydrogen sulphide, and ammonia. Frost D. C., McDowell C. A.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 39—47 (англ.)

На масс-спектрометре с ионизацией электронным пучком, квазимонохроматизированным методом разностей

задерживающих потенциалов (Fox R. E. и др., Phys. Rev., 1951, 84, 859), регистрировались кривые ионизации  $\text{HF}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$ . Измерения потенциалов ионизации и уровней возбуждения ионов дали следующие результаты в эВ (в скобках указаны соответствующие состояния ионов):  $\text{HF}$   $15,77 \pm 0,02$  ( $^2\text{P}_{1/2}$ ),  $16,91 \pm 0,10$  ( $^2\Sigma$ );  $\text{HJ}$   $10,44 \pm 0,04$  ( $^2\text{P}_{1/2}$ ),  $11,14 \pm 0,04$  ( $^2\text{P}_{1/2}$ ),  $13,27 \pm 0,10$  ( $^2\Sigma$ );  $\text{H}_2\text{O}$   $12,60 \pm 0,01$  ( $^2\text{B}_1$ ),  $14,35 \pm 0,03$  ( $^2\text{A}_1$ ),  $16,34 \pm 0,06$  ( $^2\text{B}_2$ );  $\text{H}_2\text{S}$   $10,45 \pm 0,03$  ( $^2\text{B}_1$ ),  $12,46 \pm 0,03$  ( $^2\text{A}_1$ ),  $14,18 \pm 0,04$  ( $^2\text{B}_2$ ),  $16,07 \pm 0,05$  (?);  $\text{NH}_3$   $10,40 \pm 0,02$  ( $^2\text{A}_1$ ),  $15,31 \pm 0,04$  ( $^2\text{E}_{1/2}$ ). Эти результаты обсуждены и интерпретированы с точки зрения теории МО.

Е. Франкевич  
59856. Измерения поперечных сечений ионизации электронным ударом. I. Аппаратура и результаты для метана. Тозер (Measurement of ionization cross sections for electron impact. I. Technique and data for methane. Tozer B. A.), J. Electron. and Control, 1958, 4, № 2, 149—159 (англ.)

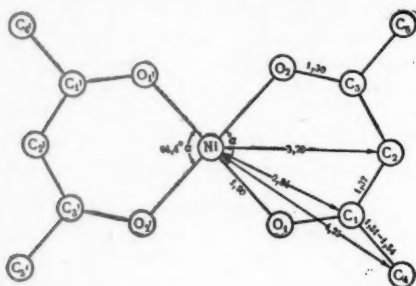
Прибор типа Лозье применен для измерения поперечных сечений ионизации. Электроны тонким пучком проходили «пространство столкновений» по оси прибора. Ионы, положительные или отрицательные, регистрировались цилиндрич. коллектором, отделенным от пространства столкновений рядом параллельных плоских колец, расположенных перпендикулярно потоку электронов и обеспечивающих движение их в эквипотенциальном пространстве. Измерение сечений производилось путем сравнения двух ионных токов, один из которых соответствовал газу с известным сечением ионизации. При этом особое внимание обращено на следующие возможные ошибки: 1) различие в эффективной длине пробега электронов для калибровочного и исследуемого газов (из-за разного углового распределения упруго-рассеянных электронов) и 2) различие в эффективности собирания сравнимых ионов, вызванное их различной начальной кинетич. энергией. Показано, что последнее различие может быть компенсировано подбором напряжения на коллекторе. Измерено сечение ионизации для метана; при энергии электронов  $V = 65$  эВ оно достигает максимума при  $3,24 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , а при возрастании  $V$  до 100 эВ слабо падает до  $3,15 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ .

Е. Франкевич  
59857. Электронографический метод исследования свободных молекул. Роговский (Elektronenbeugung als Mittel zur Vermessung freier Moleküle. Rogowski Fritz), Abhandl. Braunschweig. wiss. Ges., 1957, 9, 257—277 (нем.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 23 назв. В. Спиридонов  
59858. Изучение молекулярной структуры диацетилацетоната никеля (2+) с помощью дифракции электронов. Сибата (Studies on the molecular structure of bisacetylacetone — nickel (II) by electron diffraction. Shibata Shuzo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 7, 753—760 (англ.)

Электронографически изучены пары диацетилацетоната Ni при  $170^\circ$ , ранее исследованного рентгенографически (РЖХим, 1956, 67695), спектрографически (Martell A. E., Calvin M. Chemistry of the Metal Chelate Compounds. N.-Y., 1952, 220) и путем измерения магнитного момента (Cambi L., Szego L., Ber., 1931, 64, 2951). На основании полученных данных предложена плоская модель молекулы. Малая величина расстояния Ni—O и устойчивость комплекса, по мнению авторов, могут быть объяснены следующими предположениями: 1) ковалентным характером связей Ni—O, 2) образованием двойной связи с использованием орбит типа  $d\pi$  атома Ni, 3) устойчивостью гибридизации  $dsp^2$ , 4) наличием многих резонансных структур лигандов, что связано с конъюгацией между  $2p\pi$ -орби-

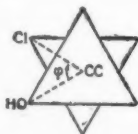
тами атомов лиганда и 3 *дл*- или 4 *рл*-орбитами атома Ni, 5) плоская конфигурация комплекса делает вероятной конъюгацию по всей молекуле. Несоответствие полученных результатов с выводом о тетраэдрич.



строении комплекса, сделанным ранее (Pauling L. Nature of the Chemical Bond., Cornell Univ. Press, Ithaca, 1948, 119), объяснено изменением конфигурации молекулы при переходе из твердого состояния в парообразное.

**59859.** Исследование строения молекул при помощи дифракции электронов. II. Строение молекулы этиленхлоргидрина. Ямаха (Molecular structure investigations by electron diffraction method. II. The molecular structure of ethylene chlorohydrin. Yama M., Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 8, 865—871 (англ.))

В ранее описанном электронографе (сообщение I, РЖХим, 1954, 40895) исследовано строение молекулы этиленхлоргидрина. Сравнением эксперим. и теоретич. кривых интенсивности, рассчитанных для различных



моделей (*цис*-, *транс*- и с углом  $\varphi = 60^\circ$ ) вариаций межатомного расстояния C—O в пределах 1,43—1,49, углов CCl и CCO в пределах  $109,5^\circ$ — $112^\circ$  (C—H принято 1,09 и C—C 1,54 Å): C—O  $1,46 \pm 0,02$  Å, O...Cl  $3,20 \pm 0,06$  Å,  $\angle CCl$   $111^\circ \pm 2^\circ$ ,  $\angle CCO$   $110^\circ \pm 2^\circ$ . Стабильной формой при комнатной т-ре является модель  $\varphi = 75^\circ$ . Возможно присутствие также и молекул *транс*-формы. Предполагаемая величина потенциала заторможенного внутреннего вращения  $\sim 7$ —10 ккал/моль.

**59860.** Образование молекул  $H_2^+$  при затухании плазмы в ионизированном водороде. Эрман, Веннигер, Эрман (Formation de molécules  $H_2^+$  au cours du déclin du plasma dans l'hydrogène ionisé. Herman René, Weniger Schame, Herman Louis), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 13, 1746—1748 (франц.))

Обсуждаются полученные ранее эксперим. результаты (РЖХим, 1958, 45972) по рекомбинации с изучением ионов в плазме разряда после его выключения. В качестве меры вероятности рекомбинации с излучением рассматривается отношение интегральной интенсивности линии  $H_\beta$  к квадрату конц-ии электронов, найденной из ширины этой линии. С ростом времени затухания эта величина сначала растет, что вызвано убыванием скоростей электронов и ионов, а затем начинает быстро падать. Это падение объясняется как результат наложения других процессов рекомбинации, приводящих к убыванию конц-ии положительных ионов и электронов. Анализ возможных про-

цессов приводит к выводу, что преобладающим из них является *р*-ция ионов  $H^+$  с  $H$  с образованием молекулы  $H_2^+$ .

**59861.** Молекулярные и атомные непрерывные спектры испускания ртути. Лемменс (Spectres continus moléculaires et atomiques d'émission du mercure. Lemmens M. L.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI. London, Pergamon Press, 1957, 318—324. Discuss., 324 (франц.; рез. англ.)

С помощью безэлектродного разряда исследован непрерывный спектр паров ртути в области 2200—6400 Å. В случае затухающих волн, кроме известных линий Hg и континуумов 4100—5800 и 3100—3650 Å, обнаружен континуум во всей исследованной области. Предполагается, что его наличие связано с сосуществованием процессов рекомбинации ионизированного атома с электроном и ионизированной молекулы с электроном. В этом континууме отмечены 3 области неразрешенных систем полос 4132—4312, 4491—4721 и 5015—5265 Å, которые предположительно соответствуют переходам состояний  $6^1S_0 + 9^1D_2$ ,  $6^1S_0 + 8^1D_2$  и  $6^1S_0 + 7^1D_2$  соответственно в состояние  $6^1S_0 + 6^1P_1$ . В случае незатухающих волн также наблюдается континуум во всей исследованной области, который, однако, имеет иной механизм испускания. Градиент возбуждения безэлектродного разряда используется для идентификации мол. спектров, имеющих различный тип возбуждения.

**59862.** Спектр испускания брома, возбужденный в присутствии аргона. Часть II. Система полос в области 2970—3150 Å. Венкатесварлу, Верма (Emission spectrum of bromine excited in the presence of argon. Part II. The band system in the region 3150—2970 Å. Venkateswarlu Putcha, Verma R. D.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 6, 416—421 (англ.)

Колебательный анализ большого числа кантов полос, измеренных в области 2970—3150 Å в спектре испускания  $B_{r_2}$ , позволил отнести их к одной системе, нижним состоянием которой является известное состояние  $^3\Pi_u(O_u^+)$  с энергией  $15\,918\text{ см}^{-1}$ , а верхнее состояние с энергией  $48\,516\text{ см}^{-1}$  ни с одним из известных состояний отождествить не удалось. Колебательные постоянные в возбужденном состоянии  $\omega_e' = 161,7$  и  $\omega_e'x_e' = 0,29\text{ см}^{-1}$ . Изотопич. эффект обнаружен не был. Расчет показал, что этот эффект мал по сравнению с точностью измерений спектра. Обсужден вопрос о возможном отнесении верхнего состояния системы. Часть I см. РЖХим, 1958, 35102.

**59863.** Влияние давления и температуры на полосу спектра чистого кислорода между 2400 и 6500 Å. Робен (Effet de pression et de température sur les bandes du spectre de l'oxygène pur entre 2400 et 6500 Å. Robin Jean), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 10, 1530—1533 (франц.)

Показано, что для полос 5773, 4770, 3607, 6299, 3803, 3436 и 5323 Å поглощения кислорода коэф. погашения в максимуме растет несколько круче, чем квадрат относительной плотности  $p$  при давлении до 5000 атм ( $p$  до 900 *амга*). Найденно, что для всех упомянутых полос, ведущих себя одинаково, коэф. погашения незначительно возрастает с изменением т-ры от  $-78$  до  $300^\circ$  при фиксированной плотности. Полуширина исследованной полосы 3607 Å заметно увеличивается как с ростом давления, так и с повышением т-ры. Интегральный коэф. погашения по всему линейно растет с т-рой. Для исследования системы  $^3\Delta_u - ^3\Sigma_g^-$  показано исчезновение триплетной структуры как при повышении  $p$  (до 750 *амга* при  $-78^\circ$ ), так и т-ры (до  $300^\circ$  при  $p = 150\text{ амга}$ ). Одновременно с этим наблюдается появление новых полос 2795, 2858 и 2926 Å, на-



лагающихся на длинноволновые компоненты соответствующих триплетов и подавляющих последние при  $\rho \geq 750$  амага. Предполагается, что упомянутые полосы аналогичны наблюдаемым в жидком  $O_2$  и связаны общим происхождением с системой Герцберга ( $^3\Sigma_u^- \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ ), имеющей место при небольших давлениях. Предполагается, что обнаруженная в жидком  $O_2$  полоса 3060 Å (РЖХим, 1957, 18138) является первым членом прогрессии, а полосы 2926, 2858 и 2795 Å — последующими. Полоса 2795 Å, приблизительно совпадающая с полосой O—O системы Герцберга, отнесена к полосе 4—0.

В. Дианов-Клоков  
59864. Люминесценция, связанная с  $\pi$ -электронами Коидзуми Масао, Kaga, Kaga, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 12, 877—880 (японск.)

Обзор за 1956 год.

59865. Замечания о безызлучательных переходах в сложных молекулах. Франк, Спонер (Remarks on radiationless transitions in complex molecules. Franck James, Sponer H.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 172 (англ.)

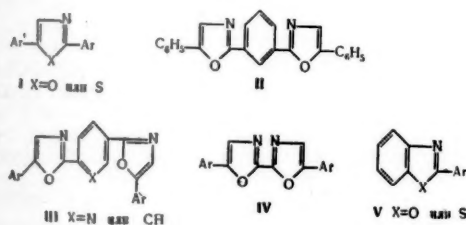
Безызлучательные переходы между нижним возбужденным синглетным уровнем и нижним метастабильным триплетным уровнем рассматриваются как внутримолекулярный процесс, аналогичный тушению флуоресценции примесными молекулами — акцепторами энергии. Роль акцептора энергии в этом случае играет триплетный уровень, спектр поглощения которого перекрывается со спектром флуоресценции нижнего синглетного (эмитирующего) уровня.

В. Алексанян

59866. Жидкие сцинтилляторы. V. Спектры поглощения и флуоресценции 2,5-диарилоксазолов и родственных соединений. Отт, Хейс, Хансбери, Керр (Liquid scintillators. V. Absorption and fluorescence spectra of 2,5-diaryloxazoles and related compounds. Ott Donald G., Hayes F. Newton, Hansbury Elizabeth, Kerr Vernon N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5448—5454 (англ.)

Измерены спектры поглощения и флуоресценции при УФ-возбуждении 76 производных соединений типа (см. рис.).

Максимумы их спектров поглощения (р-р в циклогексане) лежат при  $\sim 300$ —370 и 220—270 мμ. Указаны также положение максимумов и интенсивность флуоресценции всех исследованных в-в. Обсуждено



влияние различных заместителей на спектры. Интенсивность флуоресценции (р-р в толуоле) производных I—V, исключая нитро- и йодопроизводные, близка к интенсивности 2,5-дифенилоксазола. Описаны новые синтезы и очистка следующих производных (сокращения: фенил — Ф, оксазол — О): м-(5-Ф-2-оксазолил)-фенол (его орто- и пара-аналоги), 2-(*n*-аминофенил)-5-Ф-О, 2-(*m*-амино-Ф)-5-Ф-О, 2-(1-метил-4-пиперидил)-5-Ф-О, 1,1-диметил-4-(5-Ф-2-оксазолил)-пиперидиниум-*n*-толуолсульфонат, 1,1-диметил-4-(3-метил-5-Ф-2-оксазолил)-пиперидиниум-ди-*n*-толуолсульфонат, 6-(5-Ф-2-оксазолил)-никотиновая к-та, 2-(4-дифенил)-бенз-оксазолил, *N,N'*-дифенил-изо-цинхомерронамид (?),

*n*-диметиламинобензойная к-та и *n*-диэтиламинобензойная к-та. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 51683.

В. Ермолаев

59867. Некоторые влияния внутримолекулярного переноса колебательной энергии в сложных флуоресцирующих молекулах. Стивенс (Some effects of intramolecular vibrational energy transfer in complex fluorescent molecules. Stevens B.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 96—101 (англ.)

Обсуждается влияние на флуоресценцию паров многоатомных молекул перераспределения колебательной энергии внутри молекулы после оптич. возбуждения в электронно-полосе. Колебания многоатомной молекулы разделяются на оптически активные и оптически неактивные. Только первые колебания возбуждаются в момент электронного перехода (в случае разрешенных электронных переходов это обычно полисимметричные колебания). Энергия диссоциации молекулы при возбуждении этих колебаний больше, чем при возбуждении оптически неактивных колебаний. Диссоциация молекулы может происходить после передачи энергии от возбужденных при электронном переходе оптически активных колебаний на оптически неактивные. Этот процесс наглядно представлен в виде энергетич. поверхности в трехмерном пространстве, причем в плоскости XY во взаимно перпендикулярных направлениях отложены обобщенные амплитуды оптически активных и неактивных колебаний, а по оси Z — запас колебательной энергии молекулы. Перераспределение энергии между различными типами колебаний происходит тем быстрее, чем больше амплитуда колебаний. Появление сплошных спектров в парах многоатомных молекул автор вслед за Непорентом (Изв. АН СССР. Сер. физ., 1951, 15, 533) объясняет сильным взаимодействием оптически активных и неактивных колебаний. Наличие сплошных полос поглощения в спектре паров молекул является критерием применимости указанных классич. методов к изучению внутримолекулярного переноса колебательной энергии.

В. Ермолаев  
59868. Эффект Зеемана в спектрах многоатомных молекул. Дуглас (The Zeeman effect in the spectra of polyatomic molecules. Douglas A. E.), Canad. J. Phys., 1958, 36, № 1, 147—149 (англ.)

Впервые предпринята попытка обнаружить эффект Зеемана в спектрах поглощения молекул бензола, пиридина, пиразола, ацетилена, диацетилена, двуокиси серы и сероуглерода, применив магнитное поле напряженностью 15 000—40 000 э. Из всех исследованных спектров только системы полос 3800 Å  $SO_2$  и 3600 Å  $CS_2$  оказались чувствительными к магнитному полю. Несмотря на отсутствие теории явления для многоатомных молекул, проводится, по аналогии с теорией для двухатомных молекул, обсуждение полученных результатов и, в частности, делается вывод, что верхние состояния в упомянутых системах полос являются триплетными.

В. Юнгман

59869. Ультрафиолетовая спектроскопия молекул в вакуумной области. Плиев Т. Н., Уч. зап. Якутского ун-та, 1958, вып. 3, 23—28

Обзор. Библ. 18 назв.

59870. Электронный спектр мономера двуокиси азота при температуре жидкого гелия. Робинсон, Мак-Карти, Килти (Electronic spectrum of monomeric nitrogen dioxide at liquid helium temperature. Robinson G. Wilse, McCarty Maclyn, Jr, Keelty Mary C.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 972—973 (англ.)

Исследован электронный спектр поглощения мономера  $NO_2$  при  $t$ -рах 4,2 и 1,5° К в области 3400—7000 Å и проведено сравнение со спектром при 20°. Отмечено, что сложность структуры спектра обусловлена в ос-



новном не только тепловым эффектом. Резкое различие в интенсивности полос, расположенных выше и ниже 6200 Å, указывает на присутствие в исследуемой области не менее двух электронных переходов. На основании идентичности спектров при 4,2 и 1,5° K с учетом характера температурной зависимости спектров молекул разных конфигураций, автор делает вывод, что возбужденное состояние, отвечающее полосам ниже 6200 Å, нелинейно.

М. Бродин  
59871. Спектры поглощения гетерополианионов. II. Гетерополивольфраматы, содержащие Co (2+), Co(3+) или Mn (4+) как центральные ионы. Симура, Цутида (Absorption spectra of heteropolyanions. II. The heteropolytungstat containing Co(II), Co(III) or Mn(IV) as central ions. Shimura Yoichi, Tsuchida Ryutaro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 5, 502—505 (англ.)

Получены спектры поглощения водн. р-ров  $RNa_2O \cdot 5WO_3 \cdot Mn(4+) \cdot O_2 \cdot 18H_2O$ ,  $K_5H_5[Co(2+)(W_2O_7)_6] \cdot 16H_2O$ ,  $K_4H_5[Co(3+)(W_2O_7)_6] \cdot 18H_2O$ ,  $(NH_4)_8[Co(2+)(W_{12}O_{43})] \cdot 20H_2O$ ,  $K_7[Co(2+)CO(3+)(W_{12}O_{42})] \cdot 16H_2O$  в видимой и УФ-области. Широкие интенсивные полосы, наблюдаемые в УФ-области, обусловлены поглощением вольфрамового скелета; полосы в видимой области приписываются октаэдрич. комплексу  $[Mn(4+)(O^{2-})_6]$  и тетраэдрич. комплексам  $[Co(2+)(O^{2-})_4]$  и  $[Co(3+)(O^{2-})_4]$ . На основании спектров поглощения авторы предлагают следующие ф-лы для ионов гетерополивольфрамов:  $[Mn(4+) \cdot O_6W_5O_{14}]^{6-}$ ,  $[Co(2+) \cdot O_4W_{12}O_{38}]^{10-}$  или  $[Co(2+) \cdot O_4W_{12}O_{36}]^{8-}$ ,  $[Co(3+) \cdot O_4W_{12}O_{36}]^{9-}$  или  $[Co(3+) \cdot O_4W_{12}O_{36}]^{5-}$ ,  $[Co(2+) \cdot O_4(W_{12}O_{32})O_6Ca(2+)]^{8-}$ ,  $[Co(3+) \cdot O_4(W_{12}O_{32})O_6Ca(2+)]^{7-}$ . Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 21698.

А. Бабаева  
59872. О спектре комплексов  $V^{3+}$  в октаэдрических полях. Лоу (A note regarding the spectrum of  $V^{3+}$  complexes in octahedral fields. Low W.), J. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 1—2, 107—110 (англ.)

В спектре поглощения  $Al_2O_3$  с примесью  $V^{3+}$  найдены интенсивные полосы при 17 400, 25 200 и 34 500  $cm^{-1}$  с полуширинами соответственно 2300, 3000 и 2500  $cm^{-1}$  и с соотношением интенсивности 14:32:5, интерпретируемые как переходы из основного состояния  $^3T_{1g}(F)$  на верхние уровни  $^3T_{2g}(F)$ ,  $^3T_{1g}(P)$  и  $^3A_{2g}(F)$ . Для параметров  $Dq$  и  $E(P)$  получены значения соответственно 1870 и 9200  $cm^{-1}$ . Соглашаясь с Бальхаузенем (РЖХим, 1958, 45642) относительно интерпретации второй полосы как перехода  $^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$  автор возражает против его предположения о том, что вероятность перехода на уровень  $^3A_{2g}(F)$  как перехода с одновременным возбуждением двух электронов, должна быть очень мала. Такие же переходы наблюдались им в спектрах  $Co^{2+}$ , что обусловлено нарушением правил отбора в кристаллич. поле.

В. Александрия

59873. Строение моно-, ди- и трихлоркусноислых солей двухвалентной меди. Цутида, Ямада, Накамура (Structure of cupric salts with mono-, di- and tri-chloroacetic acids. Tsuchida Ryutaro, Yamada Shoichiro, Nakamura Hiroji), Nature, 1958, 181, № 4607, 479 (англ.)

Спектры монохлор-(I) и дихлорацетатов (II) двухвалентной меди в диоксиде сходны со спектрами алкалоидов и обнаруживали наличие полосы при  $80 \cdot 10^{13}$  сек.<sup>-1</sup>, отвечающей взаимодействию двух атомов меди (РЖХим, 1958, 59882). У кристаллов  $Cu(CH_2ClCOO)_2$ ,  $Cu(CH_2ClCOO)_2 \cdot 4H_2O$  и  $Cu(CHCl_2COO)_2$  поляризация полосы  $80 \cdot 10^{13}$  сек.<sup>-1</sup>, является обратной по сравнению с полосой  $41 \cdot 10^{13}$  сек.<sup>-1</sup>. Из этого следует, что I и II существуют в виде димерных молекул. В отличие от этого, в случае трихлорацетата  $Cu(2+)$  в диоксиде и его тетрагидрата в кристаллич. состоянии

найден только одна полоса при  $40 \cdot 10^{13}$  сек.<sup>-1</sup>, так что трихлорацетат не димеризован.

М. Дяткина  
59874. Коэффициенты поглощения и ионизации окиси этилена. Лаури, III, Ватанабэ (Absorption and ionization coefficients of ethylene oxide. Lowrey Austin, III, Watanabe K.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 208—210 (англ.)

Коэффициент поглощения в области 1050—1850 Å и коэф. ионизации в области 1050—1850 Å для паров окиси этилена при различных давлениях были получены с помощью описанных ранее методов (РЖХим, 1954, 17718; 1955, 31006). Дано отнесение 31 полосы, из которых 11 в области 1180—1480 Å отличаются от отнесения Лиу и Дункана (Liu T. K., Duncan A. B. F., J. Chem. Phys., 1949, 17, 241). В этой области полосы образуют две серии Ридберга, одна из которых сходится к ионизационному потенциалу 10,565 эв, а не 10,81 эв, как предполагали Лиу и Дункан. Вторая серия сходится к колебательно-возбужденному основному ионному состоянию. Ионизационные измерения подтверждают полученные результаты. В. Юнгман

59875. Коэффициенты поглощения четырех органических соединений фтора в вакуумной ультрафиолетовой области. Сперр, Чабб (Absorption coefficients of four organic fluorine compounds in the vacuum ultraviolet. Spurr R. A., Chubb T. A.), Spectrochim. Acta, 1958, 10, № 4, 431—432 (англ.)

Измерены коэф. поглощения в области 1100—2000 Å четырех соединений фтора:  $CH_3PF(O)OCH(CH_3)_2$ ,  $CClF_2CClF_2$  (I),  $CCl_2F_2$  (II),  $CHClF_2$  (III). У I—III обнаружены полосы поглощения в области 1250—1350 Å.

В. Базаев

59876. Галогенирование неопределенных соединений ароматическими диазосоединениями. VI. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях арилбутенов, арилбутадиенов и арилбутенов. Куплетская Н. Б., Домбровский А. В., Терентьев А. П., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3041—3047

Сняты УФ-спектры поглощения 1-арилбутенов-2, 1-арилбутадиенов-1,3 и 1-арилбутен-1-инов-3 в р-ре шикотана. Заместители в ядре, не являющиеся сильными хромофорами, не меняют характера спектра. Введение в ядро нитрогруппы изменяет спектр. Нитрогруппа, введенная в пара-положение у фенилбутадиена, влияет на спектр так же, как ароматич. ядро, введенное в конец боковой цепи. Замена в сопряженной системе двойной связи на тройную не изменяет характера спектра поглощения. Часть V см. РЖХим, 1958, 21382.

Н. Куплетская  
59877. Сопряжение циклопропановых колец. III. Спектроскопические свойства 1-ацетил-2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропенил)-циклопропана. Истман, Фриман (Conjugative effects of cyclopropane rings. III. Spectroscopic properties of 1-acetyl-2,2-dimethyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-cyclopropane. Eastman Richard H., Freeman Stanley K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6642—6644 (англ.)

Исследован УФ-спектр поглощения семикарбазона 1-ацетил-2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропенил)-циклопропана (I), в молекуле которого циклопропановое кольцо связывает олефиновый и карбонильный хромофоры. Из сравнения УФ-спектра I с УФ-спектром семикарбазона карона (Gillam A. E., West T. F., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 95) и с УФ-спектром, измеренным для семикарбазона β-дигидроумбеллутона, авторы делают вывод, что данные УФ-спектров подтверждают в основных чертах гипотезу, согласно которой циклопропановое кольцо не проявляет, в отличие от π-электронной системы, способности передавать эффект сопряжения. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 13856.

Д. Б.

59878. Исправление к статье: Осборн, Скофилд «Изучение аминизохинолинов, -динколинов и -хинолинов. А. Основность и ультрафиолетовые спектры поглощения». Скофилд (A correction. Schofield K.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1312 (англ.)  
РЖХим, 1958, 23856.

59879. Спектрографические данные в области химии лигнина. VII. Ультрафиолетовые спектры поглощения и ионизационные  $\Delta\epsilon$ -кривые некоторых фенолов. Аулин-Эрдтман, Хегбум (Spectrographic contributions to lignin chemistry. VII. The ultraviolet absorption and ionization  $\Delta\epsilon$ -curves of some phenols. Aulin-Erdtman Gunhild, Högbohm Laila), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 18, 671—681 (англ.; рез. шведск., нем.)

Чтобы облегчить более широкое использование  $\Delta\epsilon$ -метода, описанное ранее изучение модели лигнина (РЖХим, 1955, 16627; 1956, 1034) дополнено сериями простых моно- и дигидрофенолов, некоторых гваяковых спиртов и некоторых синрингилпроизводных — всего 22 соединения. 2 из них представляют собой  $\beta$ -гидроксикислотные к-ты. Исследованы изменения УФ-поглощения под влиянием ионизации в водн. и (или) в спирт. р-ре. Составлены таблицы максимумов поглощения и ионизационных  $\Delta\epsilon$ -максимумов. Воспроизведены и кратко обсуждены некоторые из кривых поглощения и все кривые разностей. Как и ожидалось, найдены существенное сходство и различия между  $\Delta\epsilon$ -кривыми различных групп фенолов.  $\Delta\epsilon$ -Эффект ионизации карбоксильной группы в бензойных к-тах легко отличается от ионизации фенола. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 77291.

Резюме авторов

59880. Прототропные формы флуоресценции. Цанкер, Петер (Die prototropen Formen des Fluoresceins. Zanker Valentin, Peter Wolfram), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 572—580 (нем.)

Изучались спектры поглощения р-ра флуоресцеина (I) в диоксане при различных pH при +20°. Нейтр. желтая модификация I (нейтр. лактоформа) обнаруживает слабое поглощение в области 4900 Å и 2 интенсивных полосы в УФ-области спектра. Последние близки к полосам 3,3'-диметоксидифенилаэфира. Добавление 8% воды отчетливо увеличивает максимум в видимой области спектра, что приписывается переходу I в однозарядный анион с максимумами у 4900 и 4550 Å. Добавление  $H_2SO_4$  приводит к появлению нового максимума у 4450 Å (однозарядный катион). Новый максимум у 5000 Å обнаруживается при растворении аммиака. Спектрометрически определены значения pK трех прототропных равновесий. Для равновесия катион — нейтр. молекула pK = 1,95, нейтр. молекула — анион (1—) pK = 5,05 и для равновесия анион (1—) — анион (2—) pK = 7,00. Для объяснения деталей спектров авторы предполагают, что нейтр. форма I существует в двух видах: лактоформе и хиноидной форме; анион также имеет 2 формы, а между катионом и нейтр. молекулой существует промежуточный ион. Приведены структурные ф-лы всех предполагаемых протоформ I.

В. Ермолаев

59881. Исследование особенностей строения и химических превращений карбазола и некоторых его производных. I. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области карбазола и некоторых его производных. Омельченко С. И., Пушкарева З. В., Богомолов С. Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3220—3226

Проведено сравнение УФ-спектров поглощения дифенила, дифениламина, карбазола (I), их N-метил-, N-карбоксиметил-, N-ацетил- и N-нитропроизводных, N-окиси метилдифениламина и N-окиси-N-метил карбазола (II). Электронодонорные заместители у N-атома

не влияют на характер спектра, электроноакцепторные заместители изменяют спектр. Наиболее сильное изменение спектра наблюдается у N-окисей, что объясняется нарушением рл-сопряжения. N-метилкарбазол (III) получен при встрихивании I с  $(CH_3O)_2SO_2$  и водн. р-ром NaOH, выход 80,5%, т. пл. 89° (из сл.). N-карбоксиметилкарбазол синтезирован при 6-часовом кипячении K-карбазола (получен сплавлением I с KOH при 250°) с  $CH_2ClCO_2C_2H_5$  и гидролизе полученного эфира водн. р-ром NaOH, выход 35%, т. пл. 216,5° (из хлф. и этилацетата). II получен при 5-суточном взаимодействии при t-ре ~20° III с  $H_2O_2$  в р-ре лед.  $CH_3COOH$ , т. пл. 187° (из бzl.).

Н. Кушлетская

59882. Спектрохимическое исследование микроскопических кристаллов. XVI. Строение формата, ацетата и пропионата двухвалентной меди. Ямада, Накамура, Цутида (Spectrochemical study of microscopic crystals. XVI. Structure of cupric formate, acetate and propionate. Yamada Shoichiro, Nakamura Hiroji, Tsuchida Ryutaro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 9, 953—957 (англ.)

Исследован дихроизм поглощения кристаллов тетрагидрата формата (I), моногидрата ацетата (II) и безводн. пропионата (III) и моногидрата пропионата (IV) двухвалентной меди в видимой и УФ-областях. Поглощение I типично для солей  $Cu(2+)$ , так что связи, по-видимому, обычного типа. У единственной полосы 38—39·10<sup>13</sup> сек.<sup>-1</sup>, отнесенной к связям Cu-лиганд, поглощение более интенсивно для электр. вектора в плоскости комплекса. Для II найдено, в отличие от других соединений  $Cu(2+)$ , две полосы 43·10<sup>13</sup> и 80·10<sup>13</sup> сек.<sup>-1</sup>; у второй из них поглощение более интенсивно для электр. вектора вдоль линии Cu—Cu, а у первой — для электр. вектора в перпендикулярной плоскости. Это позволяет отнести добавочную полосу 80·10<sup>13</sup> к связи Cu—Cu, что подтверждает вывод о димерном строении II. Третья полоса в спектре II. 100·10<sup>13</sup> сек.<sup>-1</sup> является специфич. полосой лиганда ацетатной группы. У р-ра II в спирте также найдена полоса при 80·10<sup>13</sup>, так что II димеризован и в р-ре. Для III и IV получены также же результаты, как для II. Авторы считают взаимодействие атомов меди хим. связью обычного типа. Сообщение XV см. РЖХим, 1958, 56409.

М. Дяткина

59883. Колебательный спектр молекулы водорода. Гордадзе Г. С., Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 7 (55), 91—105 (рез. груз.)

На основании предположения о том, что потенциальная кривая при больших межъядерных расстояниях пересекает предел диссоциации, а не асимптотически приближается к нему (РЖХим, 1956, 38637, 74131), предлагается в качестве нового аппроксимирующего потенциала для молекулы  $H_2$  взять потенциал Морзе, в котором параметры будут иметь значения, удовлетворяющие требованию, чтобы кривая проходила через две заданные точки. Решением волнового уравния при подстановке нового потенциала получены значения уровней колебательной энергии  $H_2$ , находящиеся в хорошем согласии с эксперим. данными Бойтлера (Beutler H., Z. phys. Chem., 1934, B27, 287), особенно для высших колебательных уровней. В. Ю.

59884. Влияние ангармоничности на плотность колебательной вероятности и средние амплитуды в двухатомных молекулах. Рейтан (The influence of anharmonicity upon the vibrational probability density and mean amplitudes in diatomic molecules. Reitan Arne), Acta chem. scand., 1958, 12, № 1, 131—132 (англ.)

В предположении того, что двухатомная молекула — ангармонич. осциллятор, который в одном случае



описывается потенциальной функцией, имеющей возмущающие члены 1-го и 2-го порядков, а в другом — потенциальной функцией Морзе, вычисляются плотность колебательной вероятности и средние амплитуды колебаний. На примере молекулы  $H_2$  при  $300^\circ K$  показано, что в обоих случаях получаются практически совпадающие результаты.

В. Юнгман  
59885. Колебательные матричные элементы NO.

Брин, Тодд (Vibrational matrix elements of NO. Greene R. G., Jr, Todd M. N., Jr), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 11—15 (англ.)

Используя данные Пеннера и Уибера (РЖХим, 1954, 49399) по интенсивностям основного перехода и первого обертона, произведен теоретич. расчет колебательных матричных элементов NO для 66 переходов со значениями  $v$  от 0 до 15. Волновые функции были вычислены с помощью потенциала Лишиникотта (РЖХим, 1955, 3310), модифицированного с целью приближения к поведению потенциала Морзе при  $r < r_0$  ( $r_0$  — равновесное межатомное расстояние) и разложенного в ряд по степеням  $r - r_0$  вплоть до  $(r - r_0)^7$ . Для электрич. дипольного момента используется 3-членное выражение. Полученные результаты используются для обоснования выбора потенциальной функции. Расчеты производились на электронной счетной машине.

В. Юнгман  
59886. Запахи и молекулярные колебания. III. Новая теория возбуждения обоняния. Райт, Рид, Эванс (Odour and molecular vibration. III. A new theory of olfactory stimulation. Wright R. H., Reid C., Evans H. G. V.), Chemistry and Industry, 1956, № 37, 973—977 (англ.)

Проведено обсуждение современного состояния теории обоняния. Ввиду безуспешных попыток связать запах со специфич. хим. структурой или какими-либо физ. свойствами молекулы, кроме низкочастотных мол. колебаний, именно последние рассматриваются как физ. основа запаха. Показана возможность осуществления механизма возбуждения нервного импульса большой энергии малым квантом, отвечающим колебаниям в дальней ИК-области. Новая теория, по мнению авторов, согласуется как с известными фактами, касающимися самого процесса обоняния, так и с физ.-хим. принципами и нейрофизиологией системы обоняния. Наиболее важные факты обсуждены с точки зрения новой теории обоняния. Указаны пути дальнейшей эксперим. проверки теории. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 33846. Е. Шусторович  
59887. Исследование интенсивности и ширины линий комбинационного рассеяния бензола и сероуглерода. Резаев Н. И., Межецкий Р., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 1, 95—98

Фотоэлектрическим методом измерены интегральные интенсивности (ИИ) и ширины линий комб. расс. бензола и сероуглерода. Найденные значения ИИ в целом согласуются с вычисленными теоретически, хотя для некоторых линий сероуглерода имеются заметные отклонения.

В. Александрия  
59888. Об ионах сернистой кислоты в водных растворах. Зимон, Вальдман (Über die Ionen der Schwefligen Säure in wässriger Lösung. Simon A., Waldmann K.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 283, № 1—6, 359—364 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 73716.

59889. О строении кислых сульфитов. III. Системы кислый сульфит (растворенный) — дисульфит щелочного металла (твердый) и кислый сульфит (растворенный) — двуокись серы (растворенная). IV. «Временной феномен» кислых сульфитов. Зимон, Вальдман (Über die Konstitution der sauren Sulfite. III. Die Systeme saures Sulfid (gelöst) Alkalidisulfid (fest) und saures Sulfid (gelöst)—Schwe-

feldioxyd (gelöst). IV. Das «Zeitphänomen» der sauren Sulfite. Simon A., Waldmann K.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 284, № 1—3, 36—46; 47—50 (нем.)

III. В спектрах комб. расс. кислых р-ров сульфитов, находящихся в равновесии с твердым дисульфитом щел. металла  $M_2S_2O_5$ , обнаруживаются как частоты иона  $S_2O_4^{2-}$ , так и частоты иона  $HSO_3^-$ , что согласуется с прежними (РЖХим, 1957, 70925) наблюдениями над более разб. р-рами. Из этого следует, что при возрастании конц-ии сравнительно разб. р-ров произведение растворимости постоянно кристаллизующихся из р-ра чистых дисульфитов (по крайней мере K и Na) достигается прежде, чем заканчивается дегидратация  $HSO_3^-$  ионов по схеме  $2HSO_3^- \rightarrow H_2O \rightarrow S_2O_5^{2-}$ . Спектры частично нейтрализованных кислых р-ров сульфитов в присутствии твердого дисульфита щел. металла испытывают изменения, которые и следует ждать на основании ранее развитого представления о строении чистых кислых р-ров сульфитов и об их отношении к добавкам щелочей. Из этих изменений спектров следует, что нейтрализованные щелочью ионы  $HSO_3^-$  компенсируются расщеплением ионов  $S_2O_5^{2-}$ , а из твердой фазы в р-р переходят новые ионы  $S_2O_5^{2-}$ . Изучалось также влияние избытка  $SO_2$  на равновесие в кислых р-рах сульфитов. В этом случае наблюдается предсказанный ранее сдвиг равновесия в сторону образования ионов  $S_2O_5^{2-}$ .

IV. С помощью спектров комб. расс. кислых р-ров сульфитов, как подвергавшихся, так и не подвергавшихся действию света, сохранявшихся в присутствии кислорода воздуха, доказано, что «временной феномен» дисульфитов представляет собой медленное фотоокисление иона  $HSO_3^-$  с образованием гидрата двуокиси серы, нейтр. сульфата и дитионата. Показано, что наблюдаемая в УФ-спектре полоса при 257 мμ принадлежит  $S_2O_5^{2-}$ . Вертикальный сдвиг кривых поглощения при разбавлении обусловлен превращением ионов  $S_2O_5^{2-}$  в ионы  $HSO_3^-$ ; полоса при 276 мμ принадлежит  $O_2S - OH_2$ . Сообщение II см. РЖХим, 1957, 70925.

Из резюме авторов  
59890. Получение некоторых дейтерированных ароматических углеводородов и их спектры комбинационного рассеяния. Шатенштейн А. И., Перегудов Г. В., Израилевич Е. А., Калинин В. Р., Ж. физ. химия, 1958, 32, № 1, 146—151 (рез. англ.)

Изотопным обменом водорода с  $ND_3 + KND_2$  или с жидким DBr получены некоторые препараты полностью и частично дейтерированных ароматич. углеводородов. Обсуждаются особенности дейтерирования названными реагентами. Приведены спектры комб. расс. следующих в-в:  $C_6D_6$ ,  $C_{10}D_8$ ,  $C_6H_5CH_3$ , 1,4,5,8- $D_4$ , 2,3,6,7- $D_4$ -нафталинов, 2,4,6,2',4',6'- $D_6$ - и 3,5,3',5'- $D_4$ -дифенилов.

Б. Локшин  
59891. Спектрографическое исследование молекулярного полиморфизма о-метоксибензальдегида. Уразовский С. С., Томаш Н. В., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 9—13

Исследовано проявление мол. полиморфизма о-метоксибензальдегида (I) на его спектрах комб. расс. и УФ-поглощения. Стабильная α- и метастабильная β-модификации I исследовались в виде расплавов и р-ров в спирте, хлороформе, диоксане, бензоле и  $CCl_4$ . В спектре комб. расс. расплава обнаружено различие частот и интенсивностей линий обеих модификаций только в области двойных связей  $C=S$  и  $C=O$  при  $t$ -рах 3 и  $25^\circ$ . Проявление этих различий в спектрах р-ров существенно зависит от природы р-рителя и конц-ии р-ров. В спектрах поглощения р-ров существенные различия в интенсивностях линий обнаружены только в случае гексанового р-ра, но при дли-



тельном стоянии р-ров эти отличия пропадают. Таким образом, в р-рах и расплавах мол. конфигурации  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций I несколько различны. С течением времени метастабильная  $\beta$ -модификация переходит в стабильную  $\alpha$ -модификацию. Характер спектров обеих модификаций позволяет заключить, что молекулы  $\beta$ -по сравнению с молекулами  $\alpha$ -модификации дольше пребывают в копланарном состоянии.

М. Бродин  
59892. Спектры комбинационного рассеяния смесей анисового альдегида с фенолом и метанолом. Пураник (Raman effect in mixtures of anisaldehyde with phenol and methanol. Puranik P. G.), Current Sci., 1957, 26, № 11, 350—351 (англ.)

Измерен спектр комб. расс. анисового альдегида (I). Впервые обнаружены частоты 140 и 1699  $\text{см}^{-1}$ . Исследовано влияние водородной связи на спектр комб. расс. смесей I с фенолом и метанолом. Частота вал. кол. C=O при отношении I: фенол 1:2 понижается на 19  $\text{см}^{-1}$ , при отношении 1:4 наблюдается дальнейшее понижение частоты еще на 5  $\text{см}^{-1}$ . Предполагается, что первое сдвигение обусловлено образованием водородной связи, а дальнейшее — изменением поляризуемости. Понижение частоты 1600  $\text{см}^{-1}$  на 7  $\text{см}^{-1}$  обусловлено изменением поляризуемости. Б. Головнер

59893. Исследования соединений, содержащих серу, азот, кислород, с помощью спектров комбинационного рассеяния. Гофман, Андреас (Ramanspektroskopische Untersuchungen an Schwefel-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen. Hofmann Hans Joachim, Andreas Karl, J. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 284, № 4—6, 234—246 (нем.))

Описаны и обсуждены спектры комб. расс. некоторых соединений, содержащих S, N, O. Сделано отнесение некоторых наблюдаемых частот к вал. кол. связи S—N в ряде соединений исследованной группы. На основании расчёта модели амидосульфоновой к-ты вычислена силовая постоянная связи S—N, найденное значение  $3,7 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$ . Установлена зависимость частоты вал. кол. S—O от зарядового состояния S.

Из резюме авторов  
59894. Колебательные спектры и термодинамические свойства  $\text{ClF}_3$  и  $\text{BrF}_3$ . Классен, Уэйнсток, Мам (Vibrational spectra and thermodynamic properties of  $\text{ClF}_3$  and  $\text{BrF}_3$ . Claassen Howard H., Weinstein Bernard, Malm John G.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 285—289 (англ.)

Исследовались ИК-спектры и спектры комб. расс. тщательно очищ.  $\text{ClF}_3$  (I) и  $\text{BrF}_3$  (II). Спектр I подтверждает предположение о Т-образной структуре обеих молекул. Определены основные частоты I: 752 ( $a_1$ ), 528 ( $a_1$ ), 326 ( $a_1$ ), 703 ( $b_1$ ), 434 ( $b_1$ ) и 364 ( $b_2$ )  $\text{см}^{-1}$ . В спектре II обнаружены только 2 основные частоты 674 ( $a_1$ ) и 613 ( $b_1$ )  $\text{см}^{-1}$ . Остальные 4 частоты II оценены по методу Вильямса с использованием силовых постоянных I. На основании полученных результатов и данных других авторов вычислены статистич. методами термодинамич. функции I и II в идеальном газовом состоянии при  $t$ -рах 250—1000° K и  $P = 1 \text{ атм}$ . Энтропия I в точке кипения  $S_{284,90}^\circ = 67,04$  энтр. ед. и II при 316,27° K  $S_{316,27}^\circ = 70,86$  энтр. ед. сравниваются с эксперим. значениями 66,87 и 71,90 энтр. ед. соответственно.

Б. Юнгман  
59896. К изучению колебательно-вращательного инфракрасных полос различных газов. Вильямс (Absorption laws for overlapping infra-red bands of different gases. (Summary). Williams D.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 650 (англ.)

См. РЖФиз, 1958, 2230.  
59896. К изучению колебательно-вращательного спектра закиси азота. Гренье-Бессон (Contri-

bution à l'étude du spectre de vibration-rotation de l'oxyde azoteux. Grenier-Besson Marie-Luise), Cahiers phys., 1956, № 68, 1—45; № 69, 44—84; Исправление (Errata) № 75—76, 32 (франц.)

Обсуждается расчет нормальных колебаний линейной молекулы типа XYZ в классич. механике, а также квантово-механич. расчет уровней с применением расчета колебательных и вращательных постоянных молекулы  $\text{N}_2\text{O}$ . Рассматриваются также правила отбора для колебательных и вращательных переходов. Дается теоретич. анализ эксперим. данных по колебательному и колебательно-вращательному спектру  $\text{N}_2\text{O}$ ; описываются методика и результаты эксперим. исследования автора по колебательно-вращательному спектру  $\text{N}_2\text{O}$  и вычисляются колебательные и вращательные постоянные  $\text{N}_2\text{O}$ . См. также РЖХим, 1954, 33778; 1955, 28294.

В. Юнгман  
59897. Интенсивность инфракрасных полос, соответствующих колебанию карбонильной группы в некоторых ароматических соединениях. Томпсон, Нидем, Джеймсон (The intensities of the carbonyl group vibration in some aromatic compounds. Thompson H. W., Needham R. W., Jameson D.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 3, 208—215 (англ.)

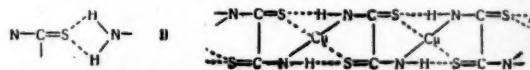
Исследовано влияние заместителей в ароматич. кольце и р-рителя на частоту и интенсивность ИК-полосы вал. кол. группы C=O в соединениях типа  $\text{XC}_6\text{H}_4 \cdot \text{COR}$  (этилбензоаты, бензальдегиды, ацетофеноны, бензофеноны и пропифеноны, X— $\text{m-NO}_2$ ,  $\text{n-Br}$ ,  $\text{n-F}$ , H,  $\text{n-CH}_3\text{O}$ ,  $\text{n-NH}_2$  и др.). В каждом ряду исследованных соединений наблюдается смещение частоты вал. кол. C=O; зависимость частоты от постоянной Гамметта  $\sigma$  заместителя близка к линейной. Наклон этих прямых одинаков для всех исследованных классов соединений. Влияние заместителя на интенсивность полосы C=O значительно меньше, зависимость интенсивности от  $\sigma$  также является линейной. Кажущаяся полуширина полосы уменьшается с повышением частоты. При переходе от р-ра  $\text{CCl}_4$  к  $\text{CHCl}_3$  для всех соединений наблюдалось понижение частоты и рост интенсивности полосы группы C=O.

Б. Головнер  
59898. Ход поглощения NaCl и KBr в коротковолновой инфракрасной области. Калифано, Черный (Absorptionsverlauf bei NaCl und KBr im kurzwelligen Ultrarot. Califano S., Czerny M.), Z. Phys., 1958, 150, № 1, 1—3 (нем.)

Описан способ измерения малых коэф. поглощения в ИК-области путем применения образцов толщиной до 30 см. Изменение хода лучей при введении в них толстых образцов исключается применением источника радиации с равномерно светящейся большой излучающей поверхностью. В качестве такого источника использовалась черная металлич. плоскость, нагретая до 200°. Исследовано поглощение кристаллов NaCl и KBr в близкой ИК-области. Полученные данные позволили продолжить кривые Менцеля (Mentzel A., Z. Phys., 1934, 88, 194) в сторону коротких волн.

Г. Неуймин  
59899. Инфракрасные спектры некоторых внутрикомплексных соединений металлов. I. Рубеанаты. Барсело (The infra-red spectrum of some metallic chelate compounds. I. Rubeanates. Barceló José R.), Spectrochim. acta, 1958, 10, № 3, 245—249 (англ.)

Получены ИК-спектры рубеановой к-ты (I) и ее соединений с Cu, Co, Ni, Ag и Hg, спрессованных



с KBr, в области 400—4000  $\text{см}^{-1}$ . Спектр I указывает на структуру  $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{S}$ , так как не обна-

ружено частоты вал. кол. S—H. Частоты в области вал. кол. N—H указывают на наличие ассоциированных групп N—H. Предполагается ассоциация по типу (II) (см. рис.). Спектры внутрикомплексных соединений с Cu, Ni и Co сходны и указывают на сохранение одной связи N—H, на основании чего предложена структура (III).

М. Дяткина  
59900. Спектры и структуры соединений металлов — окисей углерода. II. Декакарбонилы Mg и Re. Коттон, Лир, Уилкинсон (Spectra and structures of metalcarbonyl monoxide compounds. II. Manganese and rhenium decacarbonyls. Cotton F. Albert, Liehr Andrew, Wilkinson Geoffrey, J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 3, 141—148 (англ.))

Измерены ИК-спектры в области 450—3000  $\text{см}^{-1}$   $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (I) и  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (II) в твердом и газобразном состояниях и в р-рах  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  и  $\text{CHCl}_3$ . Найдено, что в спектрах I и II имеются 3 полосы в области вал. кол. C=O (1965—2076  $\text{см}^{-1}$ ) и 2 полосы в области вал. кол. связи металл—углерод (570—650  $\text{см}^{-1}$ ). Предложены 2 возможные структуры, включающие псевдокольцо из слабо связанных между собой групп CO, расположенных между атомами металла. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 15310. Б. Головнер

59901. Спектроскопическое исследование растворов  $\text{HNO}_3$ — $\text{N}_2\text{O}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ . Яковлева Т. В., Ж. неорганической химии, 1957, 2, № 12, 2782—2788

Исследованы ИК-спектры поглощения и спектры комб. расщ. р-ров  $\text{HNO}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ , а также ИК-спектры поглощения р-ров  $\text{HNO}_3$ — $\text{N}_2\text{O}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ . Ряд слабых полос в обоих спектрах водн. р-ров  $\text{HNO}_3$  приписывается продуктам ее разложения. Наблюдаемые в спектре 100%-ной  $\text{HNO}_3$  полосы 1050 и 1398  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащие группам  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^+$ , исчезают при понижении концентрации к-ты до 98%. Одна из этих полос, 1050  $\text{см}^{-1}$ , вторично появляется в спектре 90%-ной  $\text{HNO}_3$ . Отсутствие второй полосы ( $\text{NO}_2^+$ ) показывает, что диссоциация  $\text{HNO}_3$  в этой области конц-ий идет по иному механизму, чем в области 98—100%-ных р-ров  $\text{HNO}_3$ . Полосы недиссоциированной  $\text{N}_2\text{O}_4$  в спектрах тройной системы появляются, начиная с конц-ии  $\text{N}_2\text{O}_4$ , равной 9% и выше.

В. Алексанян

59902. Исправление к статье: Джонс, Пеннеман «Исследование комплексных ионов в водном растворе при помощи инфракрасных спектров. I. Цианидные комплексы  $\text{Ag}(1+)$  и  $\text{Au}(1+)$  в водных растворах и адсорбированные на анионной смоле» (Eggarth, Penneman R. A., Jones L. H., J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 169—170 (англ.))

В реферате (РЖХим, 1956, 164) в первой строке правого столбца заменить цифру 2261  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$  на цифру 2239  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ .

Е. М.

59903. Влияние иона металла на инфракрасные спектры солей карбоновых кислот. Эллис, Пышора (Effect of the metallic ion on the infra-red spectra of salts of carboxylic acids. Ellis Bryan, Pyszora H., Nature, 1958, 181, № 4603, 181—182 (англ.))

Измерены частоты  $\omega_2$  иона  $\text{COO}^-$  в ИК-спектрах стеаратов Li, Na, Mg, K, Ca, Zn, Ba и Pb. Частоты не связаны простыми соотношениями с электроотрицательностью или ионным радиусом металла, но длины волн возрастают симбатно с ростом атомного веса металла. У солей Li и Ca наблюдается расщепление частоты  $\omega_2$  в дублет, а у соли Na — в триплет.

М. Дяткина

59904. Инфракрасные спектры поглощения некоторых внутрикомплексных соединений металлов с амидами и дипептидами. Русенберг (The infra-red absorption spectra of some amide- and dipeptide-

metal chelates. Rosenberg Andreas, Acta chem. scand., 1957, 11, № 8, 1390—1404 (англ.))

Получены ИК-спектры [глицинамид] $_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I), (l-лейцинамид) $_2\text{Cu}$  (II), (l-лейцинометиламид) $_2\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и соответствующих дейтерированных производных (глицилглицин) $_2\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (глицилглицин) $_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (d-аланилглицин) $_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (dl-лейцилглицин) $_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (глицил-l-лейцин) $_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (глицилглицин) $_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и (dl-аланилглицин) $_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и исходных амидов и дипептидов. Во внутрикомплексных соединениях амидов к частотам вал. кол. амидных групп N—H отнесены полосы 3106 в I и 3112  $\text{см}^{-1}$  в II и, кроме того, имеются частоты N—H аминогрупп. Частоты вал. кол. амидных групп C=O при комплексообразовании понижаются на 90—100  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на смещение отрицательного заряда к атому O амидных групп. В соединениях дипептидов Cu центральный атом дает связи с аминной и карбоксильной группами и с атомом амидной группы, а четвертым лигандом является молекула координационной воды. Частоты вал. кол.  $\text{COO}^-$  расщеплены при обычных значениях 1590  $\text{см}^{-1}$ , так что взаимодействие  $\text{COO}^-$  с металлом такое же, как в солях карбоновых к-т. Полоса вал. кол. N—C=O смещена в длинноволновую сторону на  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ , как и в случае амидов. У дипептидных соединений Ni и Zn последняя полоса смещена гораздо меньше (32  $\text{см}^{-1}$  в соединении Ni и 20  $\text{см}^{-1}$  у Zn) и расщеплена на две. По мнению автора, величина смещения является мерой влияния металла на пептидную связь, которое велико в случае Cu и очень мало в случае Zn.

М. Дяткина

59905. Применение инфракрасной спектроскопии к изучению полиморфизма. Чапман (Infra-red spectroscopy applied to studies of polymorphism. Chapman D., Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 609—617 (англ.))

В области 700—3000  $\text{см}^{-1}$  получены спектры полиморфных модификаций соединений с длинной цепью (спиртов, этиловых эфиров, моно- и триглицеридов). Переход первичных спиртов с длинной цепью (децилового, октадеканового и додеканового) из жидкого состояния в  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллич. формы сопровождается смещением полосы вал. кол. групп OH, увеличением разрешения полосы 1060  $\text{см}^{-1}$  и сильным изменением полосы 720  $\text{см}^{-1}$  деф. кол. групп  $\text{CH}_2$ . При переходе в  $\alpha$ -состояние происходит сужение полосы и возрастание ее интенсивности, а при переходе в  $\beta$ -состояние — расщепление на две полосы 720 и 730  $\text{см}^{-1}$ . Полиморфные превращения 1-моностеарата сопровождаются появлением вместо полосы 720  $\text{см}^{-1}$  полос 727 и 719  $\text{см}^{-1}$ . Наблюдаемые изменения спектра интерпретированы в связи с возможными упаковками углеводородов в различных полиморфных модификациях.

В. Лыгин

59906. О некоторых колебательно-вращательных полосах кетона. Арендейл, Флетчер (Some vibration-rotation bands of ketene. Arendale William F., Fletcher William H., J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 581—587 (англ.))

На спектрометрах с дифракционной решеткой и с призмой KBr изучена тонкая структура ИК-полос  $\text{CH}_3\text{CO}$  (I) и  $\text{CD}_3\text{CO}$  (II). Найдены 2 параллельные полосы  $\nu_4$  и  $\nu_5$ , относящиеся к вал. кол. C=C в I и деф. кол.  $\delta$  ( $\text{CD}_2$ ) в II соответственно. Из анализа структуры вычислены центры полос  $\nu_4^0 = 1120,8$  и  $\nu_5^0 = 1228,0 \text{ см}^{-1}$  и вращательные постоянные  $B'' = 0,3403 \pm 0,0006$  ( $\nu_4$ ) и  $0,2958 \pm 0,0008$  ( $\nu_5$ ). Исследована структура также следующих перпендикулярных полос (указываются центр полосы, отнесение и вращательные постоянные): 3166,1 (вал. кол. C—H,  $\nu_1$



$A''-B'' = 9,02$ ,  $A'-B' = 8,97$ ), 978 (деф. кол.  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_6$ ,  $A''-B'' = 9,06$ ), 788 (деф. кол.  $\text{CH}_2$ ,  $\nu_3$ ), 588 (деф. кол. скел.,  $\nu_7$ ,  $A''-B'' = 9,06$ ,  $A'-B' = 8,82$ ), 528 (то же,  $\nu_8$ ,  $A''-B'' = 9,06$ ,  $A'-B' = 8,94$ ). Описана методика получения и очистки I от примесей. Отмечается существенное отличие найденных частот I от частот, сообщаемых в другой работе (РЖХим, 1956, 12129).

Ю. Егоров

59907. Инфракрасные полосы поглощения, связанные с группами  $\text{COOH}$  и  $\text{COOD}$  в димерных карбоновых кислотах. II. Область  $1500-3700 \text{ см}^{-1}$ . Бра-тож, Хаджи, Шенпарт (The infrared absorption bands associated with the  $\text{COOH}$  and  $\text{COOD}$  groups in dimeric carboxylic acid. II. The region from  $3700$  to  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Bratož S., Hadži D., Shempard N.), Spectrochim. acta, 1956, 8, № 4-5, 249-261 (англ.)

Исследованы ИК-спектры ряда димерных карбоновых к-т и их дейтероаналогов ( $\text{COOD}$ ) в области  $1500-3700 \text{ см}^{-1}$ . В-ва изучались в парообразном, жидком и кристаллич. состояниях и в р-рах в  $\text{CCl}_4$ . В некоторых случаях наблюдения проводены при т-рах от комнатной до т-ры жидкого воздуха. Особое внимание обращено на основные широкие области поглощения  $\text{OH}$  ( $\text{OD}$ ) при  $3000$  ( $2300$ )  $\text{см}^{-1}$ , а также на сопутствующие более слабые низкочастотные полосы при  $2650$  ( $2100$ )  $\text{см}^{-1}$ . Показано, что структура сопутствующих полос, присутствие интенсивного субмаксимума на основных полосах  $\text{OH}$  ( $\text{OD}$ ) и основные различия в областях поглощения  $\text{OH}$  и  $\text{OD}$  хорошо объяснимы комб. частотами, содержащими низкочастотные основные колебания групп  $\text{COOH}$  ( $\text{COOD}$ ). Комб. полосы, вероятно, становятся более интенсивными в результате резонанса Ферми с основными частотами в области поглощения  $\text{OH}$  ( $\text{OD}$ ). Сообщение I см. РЖХим, 1953, 76.

Резюме авторов

59908. Реакция Гриньяра и ИК-спектр циклических сульфитов. Шмант, Эмерсон (The Grignard reaction and infrared spectra of cyclic sulfites. Szmanth H., Naggy, Emerson William), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 454-458 (англ.)

Р-ция различных циклич. сульфитов с фенилмагний-бромидом приводит к образованию фенилсульфооксида с выходами, лишь незначительно изменяющимися с изменением величины цикла сульфита. ИК-спектры циклич. сульфитов рассмотрены в свете данных по спектрам родственных соединений, содержащих серу.

Из резюме авторов

59909. Инфракрасный спектр перхлорметилмеркаптана (трихлорметансульфенилхлорида)  $\text{CCl}_3\text{SCl}$ . Резонанс Ферми и изотопический эффект в спектре четыреххлористого углерода. Кетелар, Веддер (The infrared spectrum of perchloromethyl mercaptan (trichloromethane sulphenyl chloride)  $\text{CCl}_3\text{SCl}$ . Fermi-splitting and isotope effect in the spectrum of carbon tetrachloride. Ketelaar J. A. A., Vedder W.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 11, 1482-1490 (англ.)

Для определения строения  $\text{CCl}_3\text{SCl}$  (I) получен ИК-спектр в области  $400-3500 \text{ см}^{-1}$  жидкого I и р-ра в  $\text{CS}_2$ . Результаты сопоставлены со спектром комб. расщ. I и спектрами  $\text{CCl}_4$ . Предполагая симметрию молекулы  $I_{C_{3v}}$ , сделано следующее отнесение наблюдаемых частот к основным колебаниям в  $\text{см}^{-1}$ :  $40$ ,  $\nu_8$   $\delta(\text{S}-\text{Cl})$  не плоское;  $162$ ,  $\nu_9$   $\delta(\text{S}-\text{Cl})$  плоское;  $216$ ,  $\nu_4$   $E$ ;  $293$   $\nu_5$   $E$ ;  $336$   $\nu_2$   $A_1$ ,  $451^*$   $\nu_1$ ,  $A_1$   $\delta(\text{CSCl}_3)$  плоское;  $532^*$   $\nu_7$ , вал.  $\text{S}-\text{Cl}$   $744^*$ ,  $757^*$ ,  $763^*$   $\nu_5$   $E$   $805$   $\nu_6$ ,  $A_1$ , колебание скелета  $\text{CSCl}_3$  (Частоты, помеченные звездочкой, обнаружены в ИК-спектре.). Частота  $745 \text{ см}^{-1}$  (спектр комб. расщ.) расщепляется на три:  $744$ ,  $757$  и  $763 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаются два деф. кол.  $\text{C}-\text{S}-\text{Cl}$ . Расщепление объясняется резонансом Ферми и отклонением от симметрии  $\text{C}_{3v}$ ; этот вывод подтверждается наличием двух

частот, вместо одной при линейной структуре  $\text{C}-\text{S}-\text{Cl}$ . Наблюдался изотопич. эффект за счет изотопов хлора.

Ю. Егоров

59910. Интенсивность инфракрасных полос, соответствующих колебанию группы  $\text{CN}$  в бензонитрилах. Мандер, Томпсон (The vibrational band intensity of the  $\text{CN}$  group in benzonitriles. Mander M. R., Thompson H. W.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 11, 1402-1405 (англ.)

Измерена интенсивность основной колебательной полосы группы  $\text{C}\equiv\text{N}$  ряда замещ. бензонитрилов ( $\text{X}-\text{n-NH}_2$ ,  $\text{n-N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{n-OH}$ ,  $\text{n-CH}_3\text{O}$ ,  $\text{n-CH}_3$ ,  $\text{m-CH}_3$ ,  $\text{m-OH}$ ,  $\text{n-Cl}$ ,  $\text{m-Cl}$ ,  $\text{n-CN}$ ,  $\text{m-NO}_2$ ,  $\text{n-NO}_2$ ) в различных р-рителях ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ). Найденно, что заместители в ароматич. кольце оказывают заметное влияние на интенсивность полосы. Имеется линейная зависимость между логарифмом интенсивности и постоянной Гамметта  $\sigma$  заместителя. Наклон прямых отрицательный и не зависит от р-рителя. Частота колебания группы  $\text{C}\equiv\text{N}$  возрастает с увеличением  $\sigma$ , но для каждого соединения практически остается постоянной во всех р-рителях. На полуширину полосы не оказывают влияния ни заместители, ни изменение р-рителя. Интенсивность полосы заметно повышается при переходе от  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  к  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Частота при этом остается постоянной, поэтому исключается образование водородной связи.

Б. Головнер

59911. Спектры жирных кислот и некоторых родственных соединений в ближней инфракрасной области. Холман, Эдмондсон (Near-infrared spectra of fatty acids and some related substances. Holman Ralph T., Edmondson Page R.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 10, 1533-1538 (англ.)

Получены ИК-спектры в области  $0,9-3,0 \mu$  жирных к-т (пропионовой, валериановой, стеариновой и др.) и ряда других соединений (деканол, холестерина, касторового масла, витамина А, цетана и т. д.; всего 63 соединения) в р-ре  $\text{CCl}_4$ . Найденны следующие зависимости между структурными элементами молекул и полосами поглощения в рассматриваемой области: группы  $\text{CH}_3$  характеризуются полосами  $2,26$ ,  $1,73$ ,  $1,69 \mu$ , группы  $\text{CH}_2$  — полосами  $2,34$ ,  $2,30$ ,  $1,77$ ,  $1,74 \mu$ . Спектры всех карбоксильных к-т показывают максимумы при  $2,72$  и  $2,78 \mu$ , относящиеся к оборотам колебаний групп  $\text{OH}$ . Для спиртов наиболее характерны полосы  $1,42$  и  $2,75 \mu$ , а для гидроперекисей — полосы  $1,46$  и  $2,08 \mu$  (перекись метиллинолеата). В спектре октадециламина найдены частоты  $1,53$ ;  $2,01$ ;  $2,03 \mu$ , относящиеся к составным тонам аминных групп.

Ю. Егоров

59912. Оценка инфракрасного поглощения гуанидинов. Гото, Наканиси, Охаси (An account on the infrared absorption of guanidiniums. Goto Toshio, Nakanishi Koji, Ohashi Mamoru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 7, 723-725 (англ.)

Измерены ИК-спектры хлоргидратов ряда замещ. гуанидинов в области  $800-3500 \text{ см}^{-1}$  в твердом состоянии. Установлено, что хлоргидраты незамещ. и симметрич. тризамещ. гуанидинов имеют одну сильную полосу поглощения около  $1650 \text{ см}^{-1}$ , моно- и дизамещенные — две полосы в области  $1700-1580 \text{ см}^{-1}$ . Расстояние между этими полосами больше у дизамещенных ( $90 \text{ см}^{-1}$ ), чем у монозамещенных ( $20 \text{ см}^{-1}$ ). Эти полосы отнесены к асимм. вал. кол. связи  $\text{C}=\text{N}$  гуанидиновой группы. Карбонат гуанидина показывает полосы  $1669$  и  $1577 \text{ см}^{-1}$  вместо одной полосы  $1653 \text{ см}^{-1}$  хлоргидрата гуанидина. По-видимому, это объясняется влиянием отрицательного иона на кристаллич. решетку. Положение полосы поглощения в области  $3000 \text{ см}^{-1}$  отвечает скорее свободному амину, чем солям аммония, что соответствует конц-ни положительного заряда



у центрального атома углерода. Симметрич. тризамещенные имеют в этой области один максимум, моно- и дизамещенные — широкую полосу с двумя или большим кол-вом максимумов.

Б. Головнер 59913. Физико-химическое изучение крахмалов. VII.

Инфракрасные спектры поглощения амилозо-йодного комплекса. Гринвуд, Россотти. VIII. Дальнейшие наблюдения фракционирования картофельного крахмала. Каун, Гринвуд (Physicochemical studies on starches. VII. The infrared absorption spectrum of the amyloseiodine complex. Greenwood C. T., Rossotti Hazel. VIII. Further observations on the fractionation of potato starch. Cowie J. M. G., Greenwood C. T.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 481—488 (англ.; рез. франц., нем.); J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4640—4644 (англ.)

VII. В области 2250—650  $\text{см}^{-1}$  изучены ИК-спектры поглощения амилозы (I) и ее галоидных комплексов. Спектры исходной I и ее комплексных соединений с J и Bg идентичны. При высушивании комплексных соединений в вакууме при 80° в их спектре появляются полосы 1101 и 1052  $\text{см}^{-1}$ , которых нет в высушенной I. Полоса 1101  $\text{см}^{-1}$  наблюдается также в спектре комплексного соединения I с йодистым цианидом (II). В то время как спектры поливинилового спирта и его комплексного соединения с II идентичны, в спектре йодного комплекса появляются новые полосы 769 и 1021  $\text{см}^{-1}$  и уширяются полосы в области 1000—900  $\text{см}^{-1}$ . Изменения спектра объясняются наличием взаимодействия между галогеном и кислородом комплексного соединения. Полученные результаты интерпретированы с учетом возможных форм кольца глюкопиранозы и вида спиралеобразных молекул I. Отмечено, что наиболее вероятным является креслообразная форма кольца, в котором только один заместитель расположен по оси.

В. Лыгин VIII. Критически рассмотрены условия фракционирования, необходимые для эффективного разделения I и амилопектина (III) картофельного крахмала и для предотвращения деградации этих компонентов в ходе фракционирования. Показано, что в присутствии кислорода I претерпевает окислительную деструкцию и ее средняя степень полимеризации  $\bar{P}$  в отдельных случаях убывает вдвое. Сравнены образцы крахмала лабор. приготовления с коммерческими. В то время как I первых характеризуется  $\bar{P} = 4000$ , для вторых  $\bar{P} \approx 2500$ . Второе различие связано с водн. экстракцией I из гранул. Из лабор. гранул при 70° вымывается сравнительно легкая фракция I с  $\bar{P} = 1800$ , а при 98° — более тяжелая с  $\bar{P} = 2700$ . Очевидно, тяжелая фракция I до ее изоляции препятствует разрушению гранул. Напротив, в коммерческих гранулах вся I одинаково доступна, и фракции 70 и 98° неразличимы. Легкие фракции лабор. I претерпевают  $\beta$ -амилолиз на 100%, т. е. являются полностью линейными. Экстракция при более высоких т-рах дает неполностью гидролизуемые фракции, возможно, за счет умеренной разветвленности. В связи с этим было предпринято субфракционирование компонентов, однако прямых указаний на существование продукта промежуточной между I и III структуры получить не удалось. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 20216.

С. Френкель 59914. Инфракрасные спектры некоторых природных флавоноидов. Инглетт (Infrared spectra of some naturally occurring flavonoids. Inglett G. E.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 93—94 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения следующих природных флавоноидов: флавона, анигенина-7-глюкозида, гектолинина, хрисохленина, дактилина, изоработина, кверцетина, кверцитрина, рейнотрина, робини-

на, рутина, флавонона, гесперидина и нарингина. Найдено, что положение полосы  $\text{C}=\text{O}$  в спектрах оксипроизводных флавонона (флавонолов) мало отличается от флавонона, что свидетельствует об отсутствии водородной связи между гидроксильной и карбонильной группами. Резкое изменение  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  ( $\Delta\nu = 41 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается при переходе от флавонона к его гидроксипроизводным — гесперидину и нарингину, где предполагается образование водородной связи.

В. Александров 59915. Исследование некоторых гидразидов с помощью инфракрасных спектров. Енсен (Infrared spectroscopic investigations of some hydrazides. Jensen J. B. U. r.), Acta chem. scand., 1956, 10, № 4, 667—672 (англ.)

Получены ИК-спектры следующих гидразидов:  $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$ , где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$

—  $\text{CH}_2$  в кристаллич. состоянии и р-ре  $\text{CHCl}_3$ . В спек-

трах всех соединений обнаружены полосы в области 1620, 1630—1660 и 1530—1570  $\text{см}^{-1}$ . Обсуждается отношение этих полос. При переходе к р-ру значение частот 1630—1660  $\text{см}^{-1}$  повышается на  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ , а полосы 1530—1570  $\text{см}^{-1}$  смещаются в сторону меньших частот до 1500  $\text{см}^{-1}$ . Этот факт позволяет предположить существование ассоциаций молекул через водородные связи в кристаллич. состоянии. Это подтверждается также наличием в спектре гидразида фенилуксусной к-ты в области 3175  $\text{см}^{-1}$  размытой полосы  $\text{NH}$ , исчезающей при растворении в хлороформе. Автор отмечает, что спектр полученного (РЖХим, 1956, 39590) гидразида коричной к-ты подобен спектрам других гидразидов, тогда как спектр соединения, синтезированного Мукерманном (Muckermann E., Ber., 1906, 42, 3449) от них существенно отличается.

Ю. Егоров 59916. Инфракрасные спектры арилдиазониевых солей. Уэтсел, Хоккинс, Джонсон (The infrared spectra of aryl diazonium salts. Whetsel, Kermit B., Hawkins G. F., Johnson F. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 14, 3360—3363 (англ.)

Измерены ИК-спектры 30 диазониевых солей, диазофенолов и родственных соединений в области 4—6  $\mu$ . Диазониевая группа характеризуется полосой поглощения в области 4,36—4,76  $\mu$ . Замена анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ) в солях смещает положение полосы в пределах 0,10  $\mu$ . Триазены и продукты диазотирования группы  $\text{NH}_2$ , находящейся в орто-положении по отношению к  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  и  $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$  группам, не обнаруживают характеристич. поглощения. Обсуждено соответствие между полученными результатами и структурами исследованных соединений. Приведен синтез некоторых соединений.

В. Винокуров 59917. Некоторые закономерности в ИК-спектрах многоядерных ароматических соединений в области неплоских деформационных колебаний C—H. Груневеге (Some regularities in the infrared spectra of polynuclear aromatic compounds in the C—H wagging region. Groenewege M. P.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 579—584. Discuss., 585 (англ.)

На основании ИК-спектров 75 многоядерных ароматич. соединений сделан вывод, что присутствие одного, двух, трех или четырех смежных незащ. атомов H в 6-членном цикле приводит к появлению интенсивных полос поглощения в области 860—900, 800—860, 750—810 и 735—770  $\text{см}^{-1}$  соответственно (неплоские деф. кол. связей C—H). Отмечен ряд отклонений от правила для пирена, перилена и подобных соединений. В случае ароматич. соединений неуглеводородного

типа, содержащих полярные группы, в области 700—900  $\text{см}^{-1}$  могут появляться дополнительные полосы.

Б. Локшин

59918. Инфракрасные спектры природных продуктов. Часть VI. Характеристика экваториальных и аксиальных 3-оксигрупп в тритерпеноидах. Олсон, Кол, Уайт, Уилликс. VII. Идентификация и определение положения двойной связи в пентациклических тритерпеноидах. Кол, Торнтон (Infrared spectra of natural products. Part VI. The characterization of equatorial and axial 3-hydroxyl groups in triterpenoids. Allsop I. L., miss, Cole A. R. H., White D. E., Willix R. L. S. VII. The identification and location of ethylenic double bonds in pentacyclic triterpenoids. Cole A. R. H., Thornton D. W.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4868—4873; March, 1332—1338 (англ.)

VI. Произведена корреляция ИК-полос поглощения со стереохимией 4- и 5-циклических тритерпеноидов. Различия частот вал. кол. экваториальных (3629—3630  $\text{см}^{-1}$ ) и аксиальных (3637—3639  $\text{см}^{-1}$ ) 3-оксигрупп в тритерпеноидах явилось критерием для определения конфигурации гидроксильных групп в новых соединениях. Величина молярного коэф. экстинкции гидроксильной ( $\epsilon \sim 50$ ) может быть использована для определения числа гидроксильных групп. В области 950—1200  $\text{см}^{-1}$  экваториальные 3-окситерпеноиды имеют 3 интенсивных полосы: ~1040, 1025 и 990  $\text{см}^{-1}$ . У аксиальных остается полоса ~990  $\text{см}^{-1}$ , другая полоса сдвигается к 1063—1069  $\text{см}^{-1}$ . Последняя полоса поглощения, относимая к вал. кол. связи C—O, дает возможность определить ориентацию 3-оксигруппы в 3-окситерпеноидах и их ацетатах. Интенсивная полоса вблизи 1240  $\text{см}^{-1}$  в спектрах 3-ацетокситерпеноидов (вал. кол. C—O ацетоксигруппы) является «простой» как в экваториальных, так и в аксиальных группах, в противоположность стероидам, где аксильные ацетаты дают сложную систему полос в области 1220—1260  $\text{см}^{-1}$ . В области ~1000  $\text{см}^{-1}$  ацетаты имеют сильную полосу поглощения, частота которой меняется при переходе от экваториальных (1024—1025  $\text{см}^{-1}$ ) к аксиальным (1033—1035  $\text{см}^{-1}$ ). Частоты 1003—1016 и 964—988  $\text{см}^{-1}$  не зависят от стереохимии молекулы.

Б. Головнер

VII. Сделано отнесение частот и определены коэф. экстинкции ИК-полос поглощения, связанных с вал. кол. групп C=C (1580—1680  $\text{см}^{-1}$ ), вал. и деф. кол. групп C—H (3000—3080, 680—1000  $\text{см}^{-1}$  соответственно), в производных олинена, урсена и люпена, содержащих как изолированные, так и сопряженные связи C=C в различных положениях. Часть V см. РЖХим, 1958, 56449.

А. Васильев

59919. Кристаллические амидокислоты. Связь структуры с инфракрасными спектрами. Фридман (Crystalline amino acids: correlation of structure with infrared spectra. Freedman Harold H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 6003—6007 (англ.)

Исследованы ИК-спектры кристаллич. 11-акриламидоундекановой (I), 11-пропионамидоундекановой (II)  $\alpha$ -метилового эфира I (III) и аналогичные производные акриламидостеариновой к-ты (IV). В ходе синтеза I положение акриламидной группы в цепи точно не установлено. Полоса поглощения группы кислотного карбонила I—III совпадает с карбонильным поглощением для простых к-т и эфиров. Полоса поглощения амидного карбонила при наличии сопряженной двойной связи (I, III) претерпевает сдвиг (аналогично  $\alpha,\beta$ -непредельным кетонам) на 0,1  $\mu$  в сторону больших длин волн. В случае отсутствия сопряжения (II) полоса соответствует простым вторичным амидам. Данные по ИК-спектрам производных I в аморфном состоянии аналогичны. Однако в кристаллич. состоянии полоса поглощения кислотного карбонила пони-

жается на 0,1  $\mu$ , а амидного повышается на 0,2  $\mu$  за счет образования карбоксиамидной связи и существования эффектов сопряжения. Полученные результаты классифицированы по типам водородных связей (нормальная и карбоксиамидная) и эффектам сопряжения.

В. Винокуров

59920. Проявление в инфракрасном спектре взаимодействия адсорбированных органических молекул с кислотными центрами поверхности силикагеля и алюмосиликагеля. Филимонов В. Н., Теренин А. Н., Докл. АН СССР, 1956, 109, № 5, 982—985

Исследованы ИК-спектры в области 5500—9000  $\text{см}^{-1}$  ряда органич. молекул при их адсорбции на поверхности алюмосиликагеля (АС), силикагеля (СГ) и микропористого стекла (МС). Найдено, что интенсивная полоса 7320  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащая 1-му обороту колебания O—H гидроксильных групп поверхности адсорбентов, при адсорбции посторонних молекул смещается в сторону меньших частот с уширением и понижением интенсивности. Относительное понижение частоты OH-групп поверхности в 1,5—2 раза превосходит обычное смещение частот OH фенола или метанола в этих же растворителях. Это подтверждает предположение о кислотном характере гидроксильных АС и СГ. Найдены изменения в спектрах самих адсорбированных молекул. Так, при погружении АС в  $p$ -р диэтилового эфира полоса C—H (5765  $\text{см}^{-1}$ ) понижается по интенсивности, при погружении АС и СГ в  $p$ -р метанола полоса OH метанола 7415  $\text{см}^{-1}$  снижается на 25  $\text{см}^{-1}$ , частота оборота C—M повышается на 35  $\text{см}^{-1}$ . Аналогичная картина наблюдается и для оборотов вал. кол. групп N—H в бензиламин,  $n$ -фенилендиамин, анилин и др. Эти факты указывают на образование водородных связей между группами OH, NH молекул и атомами O и группами OH АС, СГ, МС. Величина смещения  $2\nu$  (NH) в аминах зависит от состояния электронной плотности атома N.

Ю. Егоров

59921. Микроволновый спектр и барьеры внутреннего вращения уксусной кислоты. Тейбер (Microwave spectrum and barrier to internal rotation of acetic acid. Tabor William J.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 974—975 (англ.)

Частоты наблюдавшихся микроволновых переходов для молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CD}_3\text{COOH}$  сравниваются с вычисленными частотами переходов. Удовлетворительное согласие между вычисленными и наблюдаемыми частотами переходов достигается при учете 3-кратного барьера, тормозящего внутреннее вращение метиловой группы, высотой  $483 \pm 25$  кал/моль, а также при учете центробежного возмущения. Приведены параметры молекулы, использованные для расчета частот переходов.

К. Валиев

59922. Общая теория эффекта насыщения в магнитном резонансе. Томита (Tomita Kazuhisa), Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 2 (111), 251—301 (японск.; рез. англ.)

Дается общая теория для спинового ансамбля, находящегося во вращающемся магнитном поле, близком к резонансному для данного ансамбля и имеющем произвольную амплитуду. В зависимости от соотношения между напряженностью локального статич. поля  $\sigma_0$  и характеристич. частотой  $\Phi_0$  флуктуаций окружения классифицируются 2 случая: а) если преобладают флуктуации окружения ( $\Phi_0 > \sigma_0$ ), то можно определить времена релаксации по Блоху с той лишь разницей, что в этом случае удовлетворяется модифицированное ур-ние Блоха; б) если доминирующим является локальное поле ( $\sigma_0 > \Phi_0$ ), то поперечное время жизни зависит от напряженности вращающегося поля — оно удлиняется при насыщении. На основании этого объясняется «сужение при насыщении» и аномальное поведение при насыщении дисперсионного



сигнала, наблюдаемое Редфильдом и др. в случае ядерного резонанса в некоторых металлах.

**59923. Абсолютные значения парамагнитного резонансного поглощения в кристаллическом сульфате меди.** Сандарамма, Сурьян (Absolute values of paramagnetic resonance absorption in crystalline copper sulphate. Sundaramma K., miss, Suryan G.), Current Sci., 1957, 26, № 3, 80—81 (англ.)

Определены абс. значения парамагнитного резонансного поглощения в монокристаллах  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Применен метод, позволяющий сравнивать поглощение в различных в-вах в случае, когда форма кривых поглощения различна. В качестве в-ва с известным абс. поглощением был взят сульфат Mn. Для  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  поглощение в максимуме изменяется в пределах  $3,2 \cdot 10^{-2} - 7,9 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ , в зависимости от ориентации поля относительно осей кристалла. Интегрирование поглощения вдоль всей кривой дает значения 6,8—7,39  $\text{гс см}^2$ .

**59924. Ядерный магнитный резонанс.** Ричардс (Nuclear magnetic resonance. Richards R. E.), Endeavour, 1957, 16, № 64, 185—192 (англ.)

Упрощенное изложение основ явления и краткий обзор применений ядерного магнитного резонанса в физике и химии. Обзор иллюстрирован результатами новейших работ.

**59925. Ядерный магнитный резонанс  $\text{Si}^{29}$  в кремнии *n*- и *p*-типов.** Шулман, Вилуда (Nuclear magnetic resonance of  $\text{Si}^{29}$  in *n*- and *p*-type silicon. Shulman R. G., Wyluda B. J.), Phys. Rev., 1956, 103, № 4, 1127—1129 (англ.)

Исследован ядерный магнитный резонанс в очень чистом кремнии при комнатной т-ре. Определено время спин-решеточной релаксации в зависимости от концентрации подвижных носителей. Эта зависимость является обратно пропорциональной для образцов с высокой уд. проводимостью и стремится к асимптотич. значению для более чистых образцов. Релаксация обусловлена, по-видимому, взаимодействием между спинами ядер и подвижных носителей, которое меньше в кремнии *p*-типа, чем в кремнии *n*-типа. Отмечается, что в одном из образцов *p*-типа, содержащем  $\sim 5 \cdot 10^{15}$  нейтр. атомов индия в качестве акцептора, определенное на опыте время релаксации  $T_1$  на несколько порядков величины больше, чем вычисленное на основе механизма спиновой диффузии.

**59926. Определение антиферромагнитного упорядочения и электронной структуры  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  методом ядерного магнитного резонанса.** Рандл (Antiferromagnetic ordering and electronic structure of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as determined from nuclear magnetic resonance. Rundle R. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3372—3374 (англ.)

Ниже  $4,3^\circ \text{K}$  (точка антиферромагнитного перехода) кристаллы  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  являются антиферромагнитными. При этих условиях магнитное поле на протонах складывается из внешнего  $H_0$  и внутреннего  $H_c$ . Поле  $H_c$  создается ориентированными в определенном порядке магнитными моментами ионов Cu. Если известно расположение атомов и ориентация магнитных моментов магнитных ионов, поле  $H_c$  может быть вычислено; обратно, найденное из опыта значение  $H_c$  позволяет судить о расположении атомов. Автор рассматривая данные по протонному резонансу в  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Poullis N. J., Hardeman G. E. G., Physica, 1952, 18, 201; РЖХим., 1955, 1955), показывает, что наблюдаемую частоту протонного резонанса можно объяснить при следующих допущениях. В проекции на плоскость (001) ионы Cu образуют гранецентрированную решетку; момент иона Cu, расположенного в центре ячейки, ориен-

тирован противоположно моментам ионов в вершинах этой ячейки. Кроме того, магнитный электрон не полностью локализован на ионе Cu, а частично перешел на соседние атомы Cl: по 26% на каждом из двух соседних атомов Cl и 48% на ионе Cu. Обсуждаются данные по нейтронной дифракции в  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которые также показывают, что магнитный электрон должен быть локализован на  $\sim 50\%$  на Cu, на  $\sim 25\%$  на каждом атоме Cl и менее, чем на 1% на кислороде. Обсуждается вопрос о мол. орбитах «молекулы»  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**59927. Новый изотопный эффект дейтерия в спектрах ядерного резонанса.** Тирс (A novel deuterium isotope effect in nuclear resonance spectroscopy. Tiers George Van Dyke), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5585 (англ.)

Путем сравнения спектров ядерного магнитного резонанса в  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{D}$  (I) и  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{H}$  (II) обнаружено дополнительное смещение линии ядерного резонанса ядер фтора на  $s = 0,60 \pm 0,05$  (в миллионных долях от внешнего поля) в I по сравнению с положением линии F в II. Положительность смещения означает, что дейтерий в большей мере обладает способностью отдавать свой электрон, чем протий, за счет чего увеличивается электронная плотность на ядрах F (экранировка ядер). Наблюдавшиеся на частоте 40 Мгц значения смещения равны: для группы  $\text{CF}_3$  94,6; для центральной группы  $\text{CF}_2$  145,4; для  $\text{CFH}$  150,2; для группы с дейтерием  $\text{CF}_2\text{D}$  150,8 (в миллионных долях от внешнего поля); смещение определялось относительно линии F в  $\text{CFBr}_3$ .

**59928. Изучение методом ядерного магнитного резонанса комплексов алюминия с фтором.** Копинг, Пуулсон (Nuclear magnetic resonance studies of the aluminum fluoride complexes. Connick Robert E., Poulson Richard E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5153—5157 (англ.)

Изучен магнитный резонанс на ядрах  $\text{F}^{19}$  и  $\text{Al}^{27}$  в водн. р-рах солей  $\text{NaF}$  (I) и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (II) при ионной силе р-ра  $\sim 0,5$ . При одинаковой и равной 0,5 *M* конц-ии I и II наблюдаются две линии F, смещенные относительно линии F в  $\text{BF}_3$  на 3,6 и 3,1 (в миллионных долях от внешнего поля). По-видимому, они обусловлены ядрами в комплексах  $\text{AlF}^{2+}$  и  $\text{AlF}_2^+$  соответственно. Это, очевидно, показывает, что условия резонанса на ядрах F меняются слабо при замене одной из молекул воды в комплексе Al ионом  $\text{F}^-$ . При отщеплении конц-ий I и II, равных 2,3,4,5, наблюдается одна линия, возникающая, возможно, при слиянии наблюдавшихся ранее двух линий в одну. Наблюдались также линии магнитного резонанса ядер  $\text{Al}^{27}$ . Изучение интенсивности этих линий показывает, что вклад в поглощение дают только те ядра Al, которые окружены шестью молекулами воды. Если одна из молекул воды в комплексе заменяется ионом  $\text{F}^-$ , электрич. поле на ядре Al становится несимметричным и линии от этих ядер резко уширяются за счет возникшей квадрупольной релаксации. Так, судя по интенсивности линии, в р-ре, при конц-ии I 1,33 *M* и II 1 *M*, имеется 0,33 *M* комплексов  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , дающих вклад в линию поглощения. Конц-ии ионов  $\text{Al}^{3+}$  определены также при других значениях конц-ий I и II. По разности смещений линий F в  $\text{AlF}^{2+}$  и  $\text{AlF}_2^+$  определяется нижний предел времени  $\tau_e$  обмена ионами  $\text{F}^-$  между комплексами  $\text{AlF}^{2+}$  и  $\text{AlF}_2^+$ ; при конц-ии I и II 1 *M*  $\tau_e > 0,008$  сек. Из наблюдаемой ширины линии ядерного резонанса  $\text{Al}^{27}$  определен нижний предел времени обмена между  $\text{Al}^{3+}$  и комплексами Al с ионами  $\text{F}^-$ . Этот предел равен  $\sim 0,004$  сек.

**59929. Связь ядерных спинов через электроны.** I. Спектры магнитного резонанса ядер водорода и фтора в некоторых замещенных бензолах. Гутор





степени в системе I, чем в II. Пирин-1-оксидная система может давать или избыток, или дефицит электронов в зависимости от характера заместителя, система I — только дефицит электронов. М. Луферова

**59933. Диамагнитная восприимчивость металлоорганических соединений сурьмы. Параб, Десай** (Diamagnetic susceptibility of organo-metallic compounds of antimony. Parab N. K., Desai D. M.), Current Sci., 1957, 26, № 12, 389 (англ.)

Измерены диамагнитные восприимчивости  $(C_6H_5)_3Sb$ ,  $(4-CH_3C_6H_4)_3Sb$ ,  $[2,4-(CH_3)_2C_6H_3]_3Sb$ ,  $(4-CH_3OC_6H_4)_3Sb$ ,  $(4-C_2H_5OC_6H_4)_3Sb$ ,  $(C_6H_5)_3SbCl_2$ ,  $(4-CH_3C_6H_4)_3SbCl_2$ ,  $(C_6H_5)_3SbBr_2$ ,  $(4-CH_3C_6H_4)_3SbBr_2$ ,  $[2,4-(CH_3)_2C_6H_3]_3SbBr_2$ ,  $(C_6H_5)_3SbJ_2$ ,  $[4-CH_3C_6H_4]_3SbJ_2$ . Мол. восприимчивости  $\chi_m$  ( $\times 10^{-6}$ ) соответственно равны 182,3; 216,6; 251,1; 230,1; 265,9; 215,1; 249,2; 249,6; 232,4; 267,4; 300,7; 261,1; 295,3. Восприимчивости ионов  $Sb^{3+}$  и  $Sb^{5+}$  в среднем равны  $-24,70 \cdot 10^{-6}$  и  $-15,50 \cdot 10^{-6}$ .

Е. Никитин

**59934. Новый метод вычисления молекулярных рефракций. Бацанов С. С., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 241—259**

По литературным данным и собственным расчетам автора составлена система атомных рефракций для всех изученных к настоящему времени элементов, а также для наиболее распространенных атомных группировок. Составлена система рефракций катионов, рассчитанных методами Фаянса и Кордеса, для всех элементов периодической таблицы и табулированы рефракции наиболее распространенных анионов. Все эти данные рассчитаны для бесконечно длинной волны света. Сравнение рефракций нейтр. атомов и ионов одного и того же элемента показывает, что присоединение или удаление одного или нескольких электронов коренным образом изменяет рефракцию данного элемента. Отсюда очевидно, что изменение рефракции атома по мере его ионизации должно происходить по криволинейному закону. Методом Сандерсена рассчитаны кривые, по которым можно определять изменение рефракций атомов в ходе их ионизации, т. е. для промежуточных состояний связи. Пользуясь методом электроотрицательностей Паулинга для определения полярностей связей и выведенными кривыми, автор рассчитал мол. рефракции 36 жидких и газообразных в-в, которые отличаются от опытных величин в среднем на 7,4%, т. е. на величину, в 2,5—6 раз меньшую, чем при использовании классич. методов расчета рефракций. Для кристаллич. в-в ( $> 50$ ) расхождение составляет 6,3% сравнительно с 18,5% по системе ионных рефракций. Существенно, что наилучшее соответствие с опытом имеет место при предположении, что полярность связей возрастает вместе с увеличением координационных чисел; именно доля ковалентности связи в соединениях элементов благородногазового типа уменьшается пропорционально координационному числу (КЧ), а в соединениях неблагородногазовых элементов — в пропорции КЧ/4.

С. Бацанов

**59935. Рефракция связи Ti—O в органических титанатах. Такатани** (The bond refraction values for Ti—O in organic titanates. Takatani T. o. g. u.), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 7, 705—708 (англ.)

На основании собственных измерений мол. рефракций (MP) этил-, пропил- и бутилтитанатов, а также целого ряда литературных данных и используя значение рефракций связей (РС) C—C, C—H и C—O по Денбигу и Ti—Cl по Ландольту — Бернштейну, автор вычислил значение РС Ti—O, равное  $4,08 \text{ см}^3$ . Применение этой величины дает среднюю ошибку в вычислении MP органич. титанатов в 0,7%. Описан синтез.

С. Бацанов

**59936. О количественном изменении величины атомной рефракции мышьяка в мышьякорганических соединениях. Камай Гильм, Старшов И. М.** Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1957, вып. 2, 111—121

Приводятся и анализируются литературные и собственные данные по рефрактометрии мышьякорганических соединений, начиная с 1922 года. Показано, что атомные рефракции 3-валентного мышьяка меньше, чем 5-валентного, причем в пределах одного класса рефракция мышьяка остается постоянной. Рефракция мышьяка в алкильных третичных арсинах равна  $11,6—11,8 \text{ см}^3$ , в полных эфирах мышьяковистой кислоты  $9,5—9,6 \text{ см}^3$ , в промежуточных случаях изменяется по аддитивному закону между указанными крайними случаями. Установлено также, что при замещении алкила арилом происходит увеличение рефракции на  $0,7 \text{ см}^3$ , а при замещении двух алкоксигрупп на циклич. эфирную группировку уменьшается на такую же величину. Применение указанных поправок позволяет подойти к точному вычислению мол. рефракций мышьякорганич., а возможно и других элементарноорганич. соединений.

**59937. К исследованию инфракрасных спектров оптически активных аминокислот и их рацематов. Брокман, Муссо** (Zur Kenntnis des IR-Spektrums optisch aktiver Aminosäuren und ihrer Racemate. Brockmann Hans, Musso Hans), Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 241—252 (нем.)

На примере аланина, серина и их ангидридов показано, что у антиподов и рацематов, которые достаточно различаются по т-ре плавления и растворимости, проявляются характерные различия в ИК-спектре, что дает возможность сделать выводы о взаимном расположении молекул в кристалле. Конфигурация обоих оптически неактивных стереоизомерных ангидридов аланина и серина устанавливается синтетич. путем. Прессованием с KBr смеси оптич. антиподов могут переходить в рацематы.

Резюме авторов

**59938. Анализ вращательной дисперсии: 1:2-дифенилэтанол. Харгривс** (The analysis of rotatory dispersion: 1:2-diphenylethanol. Hargreaves M. K.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1536—1538 (англ.)

Разработанный автором метод анализа (РЖХИ, 1958, 35161) применен к исследованию кривых дисперсии оптич. вращательной способности 1,2-дифенилэтанола (I), полученных при разных т-рах, в разных р-рителях и в гомог. фазе. Изменение теплоемкости I при переходе к более высоким т-рам, полученное из дисперсионных кривых гомог. фазы —  $\Delta H$  равно  $5,85 \text{ ккал/моль}$ , что с точностью до ошибок в термодим. эксперименте совпадает с  $\Delta H$  при растворении I в неполярных р-рителях:  $C_6H_6$  ( $\Delta H = 5,7 \text{ ккал/моль}$ ) и  $CCl_4$  ( $\Delta H 5,2 \text{ ккал/моль}$ ). Совпадение объясняется тем, что в холодном I молекулы ассоциированы и связь между ними осуществляется при помощи гидроксильных групп.  $\Delta H$  при нагревании, так же как и при растворении в неполярных р-рителях, вызывается разрывом этих ассоциаций и уменьшением в потенциалах заторможенного внутреннего вращения вокруг единичных связей. Последнее изменение, однако, автор считает не превышающим  $0,5 \text{ ккал/моль}$  и пренебрежительно по сравнению с четырьмя возможными энергиями связи молекулы р-рителя и растворенного в-ва между собою. За ассоциацию молекул I при низких Т говорит также большая величина изменения энтропии, полученная при изменении т-ры. Полученная вращательная постоянная I хорошо согласуется с наблюдаемым вращением I в р-рах  $C_6H_6$  и  $CCl_4$ , но слишком мала, чтобы объяснить величину вращения в р-рах  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ .



(хлороформа) и  $C_5H_5N$  (пиридина).  $\Delta n$  растворения I в двух последних р-рителях указывает на образование комплексов I с молекулами  $CHCl_3$  и  $C_5H_5N$ , чем и объясняется расхождение. Положение с р-ром в  $CS_2$  — неясное. При помощи наиболее вероятных значений  $\Delta n$  и  $\Delta S$  вычислены вращательные постоянные  $a$  и  $b$  для разных длин волн константы из соотношения  $\{b - [aT/\lambda]/\{[aT/\lambda - a\} = \exp(-\Delta H/RT + \Delta S/R)$ ; где  $[a]$  — уд. вращательная способность,  $T$  — т-ра в  $^\circ K$ ,  $\lambda$  — длина волны,  $a$  — вращательная постоянная высокотемпературной,  $b$  — низкотемпературной фазы. Величина  $b$  ( $\lambda$ ) имеет простую дисперсию, прямая  $(1/b)(\lambda^2)$  пересекается с осью абсцисс около  $\lambda_0 = 1900 \text{ \AA}$ .  $(1/a)(\lambda^2)$  — тоже является прямой линией, но для нее  $\lambda_0^2 < 0$ . Более низкая вращающая сила  $a$  по сравнению с  $b$  объясняется возможностью разной ориентации бензольных колец при высокой т-ре (после разрыва ассоциаций), из-за чего последние почти не вносят вклад в оптич. активность. Э. Бютнер 59939. К вопросу об изучении магнитного вращения плоскости поляризации растворов оптически активных соединений. Коваленко Н. И., Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1957, 56, 119—128

Предполагая, что эффект Фарадея для оптически активных в-в аддитивен с их естественной вращающей способностью, автор предлагает характеризовать оптически активные р-ры величиной магнитного поля  $H_0$ , компенсирующей естественную оптич. активность  $\alpha$  (угол поворота плоскости поляризации света при  $H = H_0$  должен равняться нулю). Для разных р-ров одного и того же оптически активного в-ва малой концентрации в оптически неактивных р-рителях автор получает соотношение  $H_0 r_1 = \text{const}$ , где  $r_1$  — постоянная Верде р-рителя. Это соотношение проверено автором для р-ров борнеола и камфоры. Результаты приведены в таблице и иллюстрированы графиком.

Э. Бютнер 59940. Дисперсия магнитного двойного лучепреломления коллоидальной гидроокиси железа. Респон (Dispersion avec la longueur d'onde de la biréfringence magnétique de l'hydroxyde ferrique colloidal. Respaud Marie-Thérèse), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 3, 302—305 (франц.)

Измерена зависимость поперечного двойного лучепреломления гидроокиси железа в магнитном поле от напряженности поля при трех длинах волн: 6438, 5780 и 5460  $\text{\AA}$ . Обнаружена дисперсия двойного лучепреломления  $\beta$  в зависимости от длины волны, описываемая ф-лой:  $\beta = c\lambda/\lambda^2 - a$ . График зависимости величины  $\lambda/\beta$  от  $\lambda^2$  хорошо укладывается на прямую. Все прямые сходятся к  $\lambda^2 = a = 12.9 \cdot 10^6 \text{ \AA}^2$ . Измеренная дисперсия рефракции  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$  р-ра также хорошо описывается ф-лой типа  $a\lambda^2/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$  при  $\lambda^2 1.5 \cdot 10^6 \text{ \AA}^2$ , если вычислить рефракцию чистой гидроокиси, за вычетом рефракции воды, то получается  $\lambda_0^2 4.9 \cdot 10^6 \text{ \AA}^2$ . Полученное отношение  $\lambda^2/\lambda_0^2 2.63$  близко к теоретически ожидаемому значению — 2.4.

Э. Бютнер 59941. Парахор ортофосфорной кислоты. Вайдия, Махешвари (Parachor of orthophosphoric acid. Vaidya V. G., Maheshwari B. K.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 9, 711—712 (англ.)

Из измерений над системами  $H_3PO_4 - H_2O$  в интервале конц-ий  $H_3PO_4$  15.87—2.55 М при комнатной т-ре авторы нашли значения парахора ( $P$ )  $H_3PO_4$ . Значение  $P$  для конц-ий 15.87 М найдено равным 154.7, что близко к результату, полученному непрямым путем из ранее опубликованных данных (Арбузов Б. А., Виноградова, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1951, 733; Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 1804). Вычисленное значение 167.6. Расхождение авторы объясняют внутримолекулярными водородными связями. Д. Б.

59942. Парахор азотной кислоты. Вайдия, Нараян, Бхагват (Parachor of nitric acid. Vaidya V. G., Narayan Pratar, Bhagwat W. V.), Agra Univ. J. Res. (Sci.), 1956, 5, № 2, 357—359 (англ.)

Авторы определили парахор ( $P$ )  $HNO_3$  для ряда систем  $HNO_3 - H_2O$  в интервале конц-ий  $HNO_3$  99—5% при комнатной т-ре. Чистая  $HNO_3$  приготовлена перегонкой экстракцией к-ты с двуокисью свинца и продуванием воздуха через дистиллят до обесцвечивания последнего. Значения  $P$  найдены с применением закона смесей.  $P$   $HNO_3$  в очень конц. (99—75%) р-рах равен  $\sim 102$  и, уменьшаясь при разбавлении, достигает при 33% почти постоянного (относительно дальнейшего разбавления) значения 87. Это означает, в согласии с ранее опубликованными работами (Bhagwat и др., J. Indian Chem. Soc., 1944, 21, 53, 62; 1949, 26, 39), что при конц-иях  $> 75\%$  ионизация почти нет, а при конц-иях  $< 33\%$  ионизация полная. Расхождение  $P$ , вычисленного в предположении строения  $H-O-N(O) \rightarrow O$  и экспериментально найденного для недиссоциированной  $HNO_3$ , авторы объясняют водородной связью. Результаты авторов подтверждают наличие нитрогруппы в конц. р-рах  $HNO_3$ . Сильное падение величины  $P$  при разбавлении до 33% авторы приписывают ионизации и резонансу трех равноценных структур нитрат-иона. Д. Б.

59943. Спектральный конформационный анализ некоторых 1,2-дигалогенциклогексанов. Клебу, Лоте, Лунне (Spectroscopic conformational analysis of some 1,2-dihalogeno cyclohexanes. Klaeboe Peter, Lothe Johan J., Lunde K.), Acta chem. scand., 1957, 11, № 10, 1677—1691 (англ.)

Получены ИК-спектры жидких и твердых транс-1,2-дихлор- (I), транс-1,2-дибром- (II) и цис-1,2-дихлорциклогексана (III) и спектры комб. расщ. жидких I и II. Используя закон Ламберта—Бера, авторы нашли мол. фракции  $ee$ -конформации I и II в следующих р-рителях (1-е значение относится к I): циклогексан (0.34; 0.19),  $CCl_4$  (0.35; 0.21),  $CS_2$  (0.40; 0.28), чистое в-во (0.50; 0.39), хлороформ (0.50; 0.39),  $C_6H_6$  (0.50; 0.42), циклогексанон (0.59; 0.53), бензальдегид (0.61; 0.53), ацетон (0.67; 0.54), ацетонитрил (0.69; 0.60), нитрометан (0.71; 0.63). I кристаллизуется в  $ee$ -форме, II — в  $aa$ -форме. Обсуждены некоторые стeric. факторы, имеющие значение при конформационном равновесии. Считая мол. коэф. поглощения одинаковым для  $e$ - и  $a$ -форм, из относительной интенсивности полос вал. кол.  $C-X$  (где  $X = Cl, Br$ ) рассчитаны мол. фракции  $e$ -конформации в хлоридциклогексана (0.78) и в бромидциклогексана (0.85). В. Локшин

59944. Замечания к проблеме внутреннего вращения. Хершбак (Comments on the internal rotation problem. Herschbach Dudley R.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1420—1421 (англ.)

При анализе микроволновых спектров барьеры внутреннего вращения обычно определяются с помощью второго приближения теории возмущения для связи вращения молекулы как целого и внутреннего вращения. Рассмотрено влияние членов высших порядков. При расчете учитывается, что коэф. возмущения  $W^{(n)}$  являются коэф. ряда Тейлора для уровней энергии, получаемых в предельном случае двух коаксиальных симметричных волчков. Эффективный гамма-интеграл для каждого состояния крутильных колебаний  $\gamma$  имеет вид  $H_{\gamma\gamma} = \sum W_{\gamma\gamma}^{(n)} P^n$ , где  $P = \sum_{g=x,y,z} P_g \lambda_g I_g / I_g$ ;  $P_g$  — моменты инерции и угловые моменты всей молекулы;  $I_\alpha$  — момент инерции волчка;  $\lambda_g$  — направляющие косинусы волчка. Величины  $W^{(n)}$  табулированы (РЖХим, 1958, 52702). Можно получить также выражения  $W^{(n)}$



через коэф. ряда Фурье по углу  $\vartheta \approx (2\pi/3)(kI_x/I_z)$  для предельного симметричного случая. Анализ показывает, что поправки высших приближений становятся существенными для уровней с большими  $k$ , для молекул, в которых остои лишь немногим тяжелее волчка, а также в случае промежуточных и низких барьеров. Однако для всех исследованных молекул учет поправок 3-го и 4-го порядков изменяет вычисленное значение  $V_3$  не более чем на 5%. Член  $V_6$  и с учетом поправок не может быть точно определен.

Т. Бирштейн  
59945. Исследования водородных мостиковых связей в кристаллических гидратах окислов. Глемзер, Хартерт (Untersuchungen über die Wasserstoffbrückenbindung in kristallisierten Hydroxyden. Glemser Oskar, Hartert Erwin), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 283, № 1-6, 111-122 (нем.)

Измерены УФ-спектры кристаллич. гидратов окислов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ ,  $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ ,  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\text{V}(\text{OH})_3$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\alpha\text{-AlOOH}$ . При этом получается связь между длиной волны, соответствующей возбуждению вал. кол. OH, и эффективным радиусом группы OH. В противоположность литературным данным образование водородной мостиковой связи возможно уже при расстоянии O—O, равном 3,2 Å (а не 2,9 Å). Введенное Берналом и Метью (Bernal J. D., Megaw H. D. (London), 1935, 151, 384) понятие «гидроксильной связи» является излишним. Достаточно одного понятия о водородной мостиковой связи. Обсуждается механизм такого рода связи.

Из резюме авторов

59946 К. Методы измерения диэлектрических связей для количественного анализа и определения химического строения. Эме (Dielektrische Meßmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen. Oehme Friedrich (Monogr. «Angew. Chem.» und «Chemie-Ingr-Techn., № 70). Weinheim, Verl. Chemie, GmbH, 1958, VIII, 134 S., ill.) (нем.)

См. также: Структура молекул: органич. 22947Бх; по рентген. данным 59978, 59979, 59981. Теория твердого состояния 59991. Энергия связей 59995. Спектры 60007-60009, 60012, 60436, 60441-60446; 23409Бх. Дипольн. моменты и диэлектрич. св-ва 60029, 60181. Магнитные св-ва 59997, 60028, 60046. Реакцион. способность 60818-60822, 60844. Межмол. взаимодействие и водородная связь 59983, 60835. Квантовая химия 59841

## КРИСТАЛЛЫ

Редакторы Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг,  
А. Б. Шехтер

59947. Атомная структура и химическая связь. Жданов Г. С., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химия, 1957, № 4, 61-78  
Обзор, охватывающий следующие вопросы: 1) кристаллохимия периодической системы элементов Менделеева; 2) структурные характеристики связей; 3) структура кристаллов с особыми физ. свойствами. Библ. 28 назв.  
Э. Г.  
59948. О группах тетраэдра ( $T = 23$ ) и гироэдра ( $O = 432$ ). Белов Н. В., Кристаллография, 1957, 2, № 6, 722-724

59949. Выбор элементарной ячейки в триклинной решетке. Балашов, Урселл (The choice of the standard unit cell in a triclinic lattice. Balashov V., Ursell H. D.), Acta crystallogr., 1957, 10, 589-589 (англ.)

Дан метод выбора элементарной ячейки с тремя кратчайшими трансляциями. В отличие от метода Делона (Delanay B. N., Z. Kristallogr., 1933, 84, 100) здесь исключена возможность получения центрированной ячейки. Указан способ перехода к ячейке Делона.

Э. Арутюнян  
59950. Тензоры четвертого порядка и точечная симметрия. Ниггли (Tenseurs du quatrième ordre et symétrie ponctuelle. Niggli A.), Bull. Soc. Fr. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 10-12, 505-508 (франц.)

Автор считает, что в опубликованных ранее (РЖХим, 1958, 16945) результатах вычисления составляющих тензоров четвертого порядка, однозначно связанных с точечной симметрией, имеется большое кол-во ошибок. По мнению автора, большинство ошибок объясняется неточным рассмотрением оси третьего порядка. Приведена таблица составляющих рассматриваемого тензора, а также соотношения, вытекающие из рассмотрения оси третьего порядка.

П. Зорин  
59951. Дифракция на спиральных структурах. Клаг, Крик, Уайкофф (Diffraction by helical structures. Klug A., Crick F. H. C., Wyckoff H. W.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 3, 199-213 (англ.)

Рассматривается симметрия, теория дифракции и теория синтезов Фурье для структур со спиральным расположением атомов, которые характерны для в-в биологич. происхождения: белков, нуклеиновых к-т, вирусов и т. д. Проекция спиральной структуры вдоль ее оси имеет симметрию одной из циклич. групп  $C_N$  ( $N$  — любое целое число) или  $C_{Nv}$ , где  $v$  — линия зеркальной симметрии, идущая в радиальном направлении. Другой, более важный тип проекции — радиальная, получается проектированием спиральной структуры вдоль радиуса, перпендикулярных оси  $z$ , на коаксиальную цилиндрич. поверхность радиуса  $r_0$ . Развертывание этой поверхности в плоскость дает двумерную картину с периодами  $a$  (шаг спирали) и  $2\pi r_0 = a$ . Учитывая, что элементы симметрии должны оставлять ось  $z$ , неподвижной, из 17 плоских групп можно отобрать для цилиндрич. проекций лишь 9, две из которых энантиоморфны. Возможные симметрич. операции для спиральных структур таковы:  $t$  (трансляция вдоль  $z$ ),  $r$  (вращение на  $2\pi/N$  радиан),  $s$  (винтовое смещение),  $2$  (эта ось перпендикулярна  $s$ ). Комбинация их дает 8 групп ( $t/1$ ,  $t/2$ ,  $tr/N$ ,  $tr/2/N$ ,  $s/1$ ,  $s/2$ ,  $sr/N$ ,  $sr/2/N$ ), для которых возможны указанные в нижней строке максим. числа цепей в спирали. Рассмотрено влияние симметрии на характер распределения интенсивности рассеяния и на функцию Паттерсона. Вводя цилиндрич. координаты  $r$ ,  $\phi$ ,  $z$ , в реальном пространстве, и  $R$ ,  $\psi$ ,  $\zeta$  в обратном, можно в согласии с полученными ранее данными (Cochran W. и др., Acta crystallogr., 1952, 5, 581) описать простейшую спираль с симметрией  $s$  величинами смещения  $p$  вдоль оси  $z$  и элементарного поворота  $2\pi/P$  так, что  $P/p$  выражается отношением целых чисел  $u/t$ , причем  $up = tP = s$ . Радиальная проекция спирали описывается двумерной «спиральной сеткой»; естественно, что и в обратном пространстве существует сетка, обратная этой. Она описывается индексами  $n$  и  $m$ , причем для слоевой линии  $l$  (т. е. плоскости индекса  $l$ , перпендикулярной  $\zeta$ ) существуют лишь узлы, для которых  $l = tn + um$ . Амплитуды рассеяния, определяющие веса этих узлов (т. е. интенсивности) даются  $\phi$ -лой:  $F(R, \psi, l/c) = \Sigma g_{n,l}(R) \times$

$\times \exp[i n(\psi + 1/2\pi)]$  (1), где  $G_{n,l}(R) = \sum_j f_j J_n(2\pi r_j) \times \exp[i(-n\psi_j + 2\pi l z_j/c)]$ . Здесь  $f_j$  — атомная амплитуда  $j$ -го атома,  $J_n$  — бесселевы функции. Кроме осевой и радиальных проекций для спиральных структур возможны также «спиральные» проекции, которые получаются при проектировании атомов вдоль семейства спиральных линий —  $\varphi + 2\pi(l/nc)z = \text{const}$ ,  $r = \text{const}$ , характеризуемого индексами  $n, l$ . Это семейство при  $n, l \neq 0$  пересекает как горизонтальную плоскость  $z=0$ , так и вертикальную  $\varphi=0$ , поэтому спиральные проекции могут быть получены на любой из них. При значении  $l=0$  спиральная проекция превращается в осевую (вдоль  $z$ ), а при  $n=0$ , когда проектирующие спирали превращаются в окружности, — в «круговую» на плоскость  $\varphi=0$ . Каждая спиральная проекция соответствует одному члену  $G_{n,l}$  в (1). Если спиральные структуры дают достаточно богатые отражениями рентгенограммы, то возможно построение трехмерных синтезов Фурье электронной плотности согласно ф-ле:  $\rho(r, \varphi, z) = 1/C \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} g_{nl}(r) \exp[i(n\varphi - 2\pi l z/c)]$ , где  $g_{nl}(r) = \int_0^{\infty} G_{nl}(R) J_n(2\pi R r) 2\pi R dR$ ;  $g_{nl}$  при некоторых условиях могут быть найдены из опыта. Приводятся также ф-лы, позволяющие проводить синтезы Фурье спиральных и радиальных проекций, а также строить функцию Паттерсона для спиральных проекций.

Б. Вайнштейн

59952. О возможности свободного от гипотез анализа аксиально-симметричных рентгенодиаграмм волокнистых веществ. Бонарт (Über die Möglichkeit einer hypothesenfreien Analyse axialsymmetrischer Faserstoffdiagramme. Bonart R.), Kolloid-Z., 1957, 152, № 1, 57—61 (нем.)  
См. РЖФиз, 1958, 4846.

59953. Исследование трехмерных функций, построенных оптическим методом, при расчете кристаллических структур. I. Бру, Маркес (Estudio, desarrollo y obtencion por metodos opticos, de funciones tridimensionales que se presentan en el calculo de estructuras cristalinas. I. Brú Luis, Márquez Rafael), An. Real soc. española fis. y quim., 1958, A54, № 1-2, 17—30 (исп.; рез. франц.)

Проведено исследование трехмерных функций, а также соответствующих преобразований Фурье, получаемых при помощи гармонич. фотосумматора Элдера. При помощи линейных синтезов и двумерных сечений определена трехмерная диаграмма Паттерсона. Даны ф-лы расчета для различных кристаллич. сингоний. Метод применен к исследованию  $\text{BaCl}_2$  и антрацена.

Г. Гольдер

59954. О точности рентгенографических измерений напряжений, в особенности по расширенным линиям. Вольфштит (Über die Genauigkeit röntgenographischer Spannungsmessungen, insbesondere mit breiten Linien. Wolfstieg Ulrich), Acta crystallogr., 1958, 11, № 3, 145—148 (нем.; рез. англ.)

Показано, что если главной причиной наблюдаемого на рентгенограммах расширения линий является неоднородность напряженного состояния материала или если имеет место заметная неточность прибора в отсчете положения линии, то ошибка в относительном изменении межплоскостного расстояния,  $\Delta d/d$ , не зависит от величины угла обратного отражения  $\eta = 90^\circ - \theta$  ( $\theta$  — угол Брегга — Вульфа) и от расстояния от образца до пленки. В этом случае  $\Delta d/d \sim p/\beta$ , где  $p$  — мера точности отсчета положения линии и  $\beta$  — мера ширины линии.

В. Нешпор

59955. Таблицы для прецизионного определения межплоскостных расстояний по вейсбергограммам. Роз, Цукарис, Рера (Tables permettant

la détermination précise des distances réticulaires à partir des diagrammes de Weissenberg. Rose A.-Jean, Tsoucaris Georges, Rerat Claude), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1957, № 39, 136—153 (франц.)

Приведены таблицы для расчета межплоскостных расстояний по дифракционным пятнам на вейсбергограмме, эталонированной по дебаевским линиям от Cu-проволоки. Для исключения ошибок, имеющих место при расчете параметров решетки при помощи обычной вейсбергограммы, исследуемый образец крепится на Cu-проволочке и экспонируется одновременно с ней. Приведены расчетные ф-лы для построения таблиц, и дан примерный расчет для камеры диам. 240 мм и излучения Cu- $K_\alpha$ .

Г. Гольдер

59956. Кристаллографические расчеты на электронной счетной машине SILLIAC. I. Синтезы Фурье. Фриман (Crystallographic calculations on the SILLIAC electronic digital computer. I. Fourier syntheses. Freeman H. C.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 2, 95—98 (англ.)

Дано сравнение машины SILLIAC с другими счетными машинами (EDSAC, SWAC). Метод расчета двумерных функций Фурье является усовершенствованным ранее описанного метода (Bennett J. M., Kendrew J. C., Acta crystallogr., 1952, 5, 109) для EDSAC, программа которого была преобразована для SILLIAC. Общее число  $F$ , которое может быть суммировано, равно 550. Время, требующееся для операций сложения, вычитания, деления, умножения, возведения в степень  $2^{\pm n}$ , на SILLIAC в  $\sim 10$  раз меньше, чем на EDSAC. Однако отмечается медленность получения перфорированных лент (общее время суммирования занимает 28,5 мин.) и сравнительно «короткая память» машины, ввиду чего невозможен подсчет трехмерных функций Фурье.

И. Глазкова

59957. Атомные амплитуды рассеяния для электронов. Айберс (Atomic scattering amplitudes for electrons. Ibers James A.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 3, 178—183 (англ.)

Даны некоторые новые значения атомных амплитуд рассеяния для электронов, рассчитанные по методу самосогласованного поля Хартри — Фока для легких атомов и на основании потенциала Томаса — Ферми — Дирака для тяжелых атомов. Особое внимание уделено расчету значений атомных амплитуд при нулевом угле рассеяния.

И. Глазкова

59958. Дефекты в гексагональном кобальте. Гоушка, Авербах (Imperfections in hexagonal cobalt. Houska C. R., Averbach B. L.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 3, 139—144 (англ.)

Методом исследования формы и интенсивности рентгеновских дифракционных линий с помощью анализа Фурье изучено влияние местных напряжений, малого размера частиц и дефектов решетки на рентгеновскую дифракционную картину гексагона. Со, полученного путем мартенситного превращения куб. трансцендрира. Со при  $t$ -ре  $390^\circ$ . Показано, что гексагон. Со сравнительно свободен от местных напряжений и на его дифракционную картину мало влияет малый размер частиц. Однако в нем присутствуют как дефекты роста, так и дефекты деформации. Решетка гексагона. Со, полученного мартенситным превращением, имеет участки двух типов, один из которых содержит неупорядоченные дефекты деформации, а другой содержит, помимо этих дефектов, также дефекты роста. Доля участков обоих типов составляет  $\sim 50\%$ . Значительно деформированные и отожженные образцы Со, не испытавшие мартенситного превращения, имеют равномерное распределение неупорядоченных дефектов роста и дефектов деформации.



В методич. части работы развивается предложенный ранее (Warren B. E., Averbach B. L., J. Appl. Phys., 1952, 23, 497) метод рентгеновского исследования дефектов решетки с помощью анализа Фурье.

**59959. Параметры решетки разделенных изотопов лития.** Кавингтон, Монтгомери (Lattice constants of separated lithium isotopes. Covington E. J., Montgomery D. J., J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1030—1032 (англ.)

Рентгенографически (метод Дебая, камера Филлипса diam. 114,6 мм) определены при 20° параметры решетки  $a$  обогащенных ( $> 99\%$ ) изотопов  $\text{Li}^6$  и  $\text{Li}^7$ :  $\text{Li}^6$   $3,5107 \pm 0,0009$ ;  $\text{Li}^7$   $3,5092 \pm 0,0006$  Å. Значение  $a$  у  $\text{Li}^7$  в пределах ошибки эксперимента не отличается от  $a$  природного  $\text{Li}$  ( $\text{Li}^6$  7,5%,  $\text{Li}^7$  92,5%). Разность  $\Delta a/a \sim 4 \cdot 10^{-4}$  (теоретич.  $3 \cdot 10^{-4}$ ). Тот факт, что наиболее легкий изотоп имеет большее значение  $a$ , является, по мнению авторов, эксперим. доказательством реальности нулевой энергии.

**59960. Уточнение координат атомов в метастабильной  $\omega$ -фазе в сплавах Ti—Cr.** Багаряцкий Ю. А., Носова Г. И., Кристаллография, 1958, 3, № 1, 17—28

С помощью рентгенофлюориметрич. снимков, полученных в камере фотографирования обратной решетки, подтверждена тритон. симметрия  $\omega$ -фазы, установленная ранее (РЖФиз, 1956, 22642), и уточнены положения атомов в гексагон. элементарной ячейке.

**59961. Интерпретация характерных форм кристаллов с мериэдрией без центра симметрии.** III. Экспериментальная проверка на примере различных кристаллов типа сфалерита, халькопирита и цинкита. Абсолютные структуры сфалерита, хлористой и бромистой меди, халькопирита, цинкита и вюрцита. Монье, Керн (Interprétation des formes caractéristiques des cristaux appartenant aux mériédries non centrées. III. Vérification expérimentale sur différents cristaux des types sphalérite, chalcoppyrote et zincite. Structures absolues de la sphalérite des chlorure et bromure cuivreux, de la chalcoppyrite, de la zincite et de la wurtzite. Monier J.-C., Kern R.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, 79, № 10—12, 495—514 (франц.)

С использованием аномального рассеяния рентгеновских лучей показано, что грани имеющих форму тетраэдра или сфеноэдра кристаллов сфалерита,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  и халькопирита образованы слоем анионов; это справедливо также для наиболее развитых граней кристаллов цинкита и вюрцита. Полученные результаты подтверждают предложенную ранее теорию (сообщение II, РЖХим, 1958, 23955), в соответствии с которой из двух противоположных граней одной простой формы большей энергией деполаризации обладает та, у которой нормальная скорость роста меньше.

**59962. Рентгенографическое определение распределения электронной плотности в кристаллах.** V. Распределение электронной плотности во флюорите. Вейсс, Витте, Вёльфел (Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen. V. Die Elektronenverteilung im Calciumfluorid. Weiss A., Witte H., Wölfel E.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 10, № 1-2, 98—132 (нем.)

Измерена интегральная интенсивность отражений от плоскостопараллельной монокристаллической пластинки  $\text{CaF}_2$  до  $\Sigma h^2 = 212$ . Сильные отражения измерялись «на прохождение», слабые — «на отражение». Сильные интенсивности от монокристалла были значительно ослаблены вследствие эффекта экстинкции, поэтому интенсивность 11 сильнейших отражений определена

из порошковых диаграмм. На основании измерений построена кривая  $F(\text{эксп.})$  как функция от  $\sin \theta/\lambda$ , использованная при вычислении распределения электронной плотности. Величины  $F(\text{эксп.})$  показали систематич. расхождение в области малых  $\sin \theta/\lambda$  с  $F(\text{теор.})$ . Вычисленное на основе эксперимента распределение электронной плотности в плоскостях  $xy0$ ,  $xy1/4$  и  $xyz$  имеет следующие особенности: в плоскости  $xy0$  между ионами Ca находится большая область нулевой электронной плотности; имеются только мостики с плотностью 0,2 электрон/Å<sup>3</sup> в направлении диагональ; электронная плотность в плоскости  $xy1/4$  между ионами F нигде не падает  $< 0,2$  электрон/Å<sup>3</sup>. Часть IV см. РЖХим, 1957, 3543.

**59963. Рентгенографический анализ кристаллического порошка KCl, подвергнутого деформации сдвига и сжатия.** Керпакес (X-ray analysis of sheared-compressed KCl powder crystals. Kerepakas James G.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 12, 1557 (англ.)

**59964. Дигидрид ниобия.** Брауэр, Мюллер (Niob-dihydrid. Brauer G., Müller Horst), Angew. Chem., 1958, 70, № 2, 53—54 (нем.)

Рентгенографически (метод порошка) показано, что при взаимодействии металлич. Nb с HF, помимо псевдокуб. кристаллов  $\text{NbH}_{0,9}$  (I) с  $a = 3,44$  кÅ (РЖХим, 1954, 39198), образуется куб. фаза, для которой  $a = 4,54$  кÅ. Установлено, что последняя фаза получается рентгенографически чистой при взаимодействии HF и I и имеет состав  $\text{NbH}_2$  (II). Во II атомы Nb располагаются в узлах куб. гранецентр. решетки. Предполагено, что атомы H находятся в тетраэдрич. пустотах, тогда II имеет структуру флюорита подобную дигидридам La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ti, Hf, Zr, Th и Pu.

**59965. Кристаллическая структура  $\text{P}_2\text{S}_5$ .** Лун Юнь-чжу, Вазер, Хаутен, Вос, Вигере, Вибера (The crystal structure of  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Leung Yuen Chu, Waser Jürg, Houten S. van, Vos Aafje, Wiegers G. A., Wiebenga E. H.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 9, 574—582 (англ.)

Подробное описание и дальнейшее уточнение данных опубликованного ранее исследования (РЖХим, 1956, 42387). Уточнение проводилось методом наименьших квадратов для трехмерных интерференций.

**59966. Уточнение структур  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ,  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  и  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  методом наименьших квадратов.** Мур, Диккерсон, Липском (Least squares refinements of  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ,  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ , and  $\text{B}_5\text{H}_{11}$ . Moore Emmett B., Jr., Dickerson Richard E., Lipscomb William N.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 209—211 (англ.)

Методом наименьших квадратов уточнены ранее определенные кристаллич. структуры  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  (Kasper и др., Acta crystallogr., 1950, 3, 436),  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  (РЖХим, 1954, 32063) и  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  (РЖХим, 1955, 11155). Результирующие изменения координат и межатомных расстояний невелики. Однако сокращение расстояний B—B всегда находится в соответствии с упрощенной теорией трехцентровой связи. В структуре  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  уточнение приближает изолированную молекулу к симметрии  $C_s$ . Для всех трех соединений даны таблицы всех атомов и межатомных расстояний. Для  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  и  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  приведены значения стандартных отклонений в расстояниях B—B и B—H.

**59967. Изучение неустойчивого состояния гидроксидов магния.** Муротани, Сирасаки, Кодaira (Murotani Hiroshi, Shirasaki Takayasu, Kodaira Hiroyuki), Нихон сию-гаккайси, Bull. Soc. Salt. Sci., Japan, 1957, 11, № 4, 208—212 (японск. рез. англ.)

Лабильная  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (I) получена из р-ров  $\text{NH}_4\text{OH} +$



+  $MgCl_2$  и изучена с помощью рентгеновского дифрактометра с автоматич. регистрацией. В воде I дает коагель с размытой линией при  $2\theta = 28^\circ$ . При высушивании I образуется ксерогель, показывающий диффузные линии слабой интенсивности при  $9, 18,5-23, 35-38$  и  $59^\circ$ , которые содержат также некоторые отражения стабильной формы I ( $18,5, 38$  и  $59^\circ$ ). Коагель и ксерогель I быстро превращаются в стабильную I типа брусита, дающую довольно сильные рефлексы при  $38$  и  $18,5^\circ$ .

Резюме автора 59968. Кристаллическая структура тройных соединений

типа  $A^{IV}B^{IV}C_2^V$ . Пфистер (Kristallstruktur von ternären Verbindungen der Art  $A^{IV}B^{IV}C_2^V$ . Pfister H.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 3, 221-224 (нем.).

Рентгенографически (метод порошка) установлено, что полупроводники — тройные соединения  $ZnGeP_2$  (I),  $ZnGeAs_2$  (II),  $CdGeAs_2$  (III),  $CdSnAs_2$  (IV) — кристаллизуются в структуре халькопирита. Параметры решетки: I  $a$  5,46 Å,  $c$   $a = 1,97$ ; II 5,67, 1,967; III 5,942, 1,889; IV 6,092, 1,957. В согласии с правилом Гримма — Зомерфельда исследованные  $A^{IV}B^{IV}C_2^V$ -соединения (римскими цифрами указаны номера групп периодической системы) имеют тетраэдрич. координацию и по характеру хим. связи подобны изоэлектронным  $A^{IV}B^V$ -соединениям.

Л. Милькова 59969. Соединение  $Sr_3Ti_2O_7$  и его структура. Раддсен, Поппер (The compound  $Sr_3Ti_2O_7$  and its structure. Ruddesden S. N., Popper P.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 1, 54-55 (англ.).

Соединения  $Sr_3Ti_2O_7$  (I) и  $Sr_4Ti_3O_{10}$  (II) получены спеканием  $SrCO_3$  и  $TiO_2$  при  $1400^\circ$ . Проведено рентгенографич. исследование порошка ( $\lambda Co-K_\alpha$ ). Параметры решетки и структуры: I  $a$  3,90,  $c$  20,38 Å,  $\rho$  (рент.) 5,04, ф. гр.  $I 4/mmm$ ; Ti в 4(e):  $z_1 = 0,094$ ; O(1) в 2(a); O(2) в 8(g),  $z = z_1$ ; O(3) в 4(e),  $z = 2z_1$ ; Sr(1) в 2(b); Sr(2) в 4(e),  $z = 1/2 - 2z_1$ . II  $a$  3,90,  $c$  28,1 Å,  $\rho$  (рент.) 5,10, ф. гр.  $I 4/mmm$ ; Ti(1) в 2(a); Ti(2) в 4(e),  $z \approx 2z_1$ ; O(1) в 4(e); O(2) в 4(e):  $z_1 = 0,0682$ ; O(3) в 8(g),  $z \approx 2z_1$ ; O(4) в 4(e):  $z \approx 3z_1$ ; Si(1) в 4(e),  $z \approx 1/2 - 2z_1$ ; Sr(2) в 4(e),  $z \approx 1/2 - 3z_1$ . Структурные типы I и II являются промежуточными между  $Sr_2TiO_4$  (тип  $K_2NiF_4$ ) и  $SrTiO_3$  (тип  $CaTiO_3$ ).

Н. Смирнова 59970. Межатомные расстояния и термическая анизотропия в нитрате натрия и кальците. Сасс, Видаль, Донохью (Interatomic distances and thermal anisotropy in sodium nitrate and calcite. Sass Ronald L., Vidale Rosemary, Donohue Jerry), Acta crystallogr., 1957, 10, № 9, 567-570 (англ.).

Проведено уточнение координат легких атомов в структурах  $NaNO_3$  (I) и кальцита (II) на основании разностного синтеза  $[\rho(xy^{1/4}) - \rho(xy^{3/4})]$ , включающего значения  $F(hkl)$ , зависящие только от атомов O. Анизотропный температурный фактор вводился в форме  $F(hkl) = -6f_O \sin \pi l / 2 \cdot [\exp \{-B_\alpha h^2 - B_\beta (h+k)^2 - B_\gamma l^2\} \times \sin 2\pi h x + \exp \{-B_\alpha k^2 - B_\beta (2h+k)^2 - B_\gamma l^2\} \sin 2\pi k x - \exp \{-B_\alpha (h+k)^2 - B_\beta (h-k)^2 - B_\gamma l^2\} \sin 2\pi (h+k)x]$ . Значения  $B_\alpha$ ,  $B_\beta$  и  $B_\gamma$  равны соответственно 0,0026, 0,0030, (0,0035 для II), 0,0006. Межатомные расстояния N—O и C—O равны 1,218 и 1,294 Å. На основании теории валентностей для связи C—O, имеющей в карбонат-ионе на одну треть двосвязный характер, предсказано расстояние 1,288 Å. Сравнены расстояния N—O в нитрат-ионе, нитро-группе и нитрит-ионе, оказавшиеся порядка 1,21 Å, хотя соотношения двосвязности во всех случаях различны.

Е. Шугам 59971. О гексабромтитанатах. Яндер, Махатке, Мекке (Notiz über Hexabromtitanate. Jander

Jochen, Machatzke Heinz, Mecke Dieter), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 294, № 3-4, 181-182 (нем.).

Получен гексабромтитанат  $NH_4$ , ранее описанный как дигидрат. Хим. анализ показал, что соединению соответствует ф-ла безводн.  $(NH_4)_2TiBr_6$ . По рентгенограммам порошка установлена куб. симметрия,  $a$  10,41 kX,  $\rho$  3,18, структурный тип  $K_2PtCl_6$ , методом проб найдено  $u = 0,238$ . Получено также соединение  $(O_2N-C_6H_4-CH_2-NC_5H_5)_2TiBr_6$ , кристаллизующееся не в куб. сингонии.

Э. Гилинская 59972. Изменение решетки в хромитах железа со структурой типа шпинели. Франкум (Lattice changes in spinel-type iron chromites. Francombe M. H.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 1-2, 37-43 (англ.).

Проведено рентгенографич. исследование порошков  $FeFe_{2-x}Cr_xO_4$  на Co- и Cr-излучении. Кривая зависимости периода идентичности от  $x$  при  $20^\circ$  несколько отличается, но в основном сохраняет характер ранее найденной кривой (РЖХим, 1956, 9107). При  $x = 0-0,4$   $Cr^{3+}$  замещает  $Fe^{3+}$  в положениях B; при  $x = 0,4$  состав  $Fe^{3+}[Fe_{0,6}^{3+}Cr_{0,4}^{3+}Fe^{2+}]O_4$ . При  $x = 0,4-1,3$  происходит переход шпинели из инвертированной в нормальную через составы  $Fe_{0,6}^{2+}Fe_{0,4}^{3+}[Fe_{0,4}^{2+}Fe_{0,6}^{3+}Cr_{1,0}^{3+}]O_4$  ( $x=1,0$ ) и  $Fe^{2+}[Fe_{0,7}^{3+}Cr_{1,3}^{3+}]O_4$ . При  $x = 1,3-2,0$  идет замещение  $Fe^{3+}$  в положениях B на  $Cr^{3+}$ . Предполагается, что шпинель на этом участке составов нормальная. При  $-183^\circ$  при  $x = 0,1-1,0$  ячейка кубическая, при  $x=1,0$  — 1,4 тетрагональная с  $c/a > 1$ ; при  $x = 1,4-2,0$  ромбическая, переходящая при  $x = 2,0$  в тетрагональную с  $c/a < 1$ . Исследовано изменение параметров решетки с  $T$  при  $x = 1,2; 1,6$  и  $2,0$ . Приведены соответствующие графики. Результаты исследования приводят к выводу, что при  $0,8 < x < 1,3$  тетрагон. искажение является результатом увеличения одной из осей куб. ячейки ( $c/a < 1$ ). При  $x \geq 1,4$  начинает сокращаться другая ось ячейки, что приводит к появлению ромбич. ячейки. При дальнейшем увеличении  $x$  уменьшение 2-й оси продолжается, тогда как размеры 1-й и 3-й осей выравниваются. В результате ячейка становится снова тетрагональной с  $c/a < 1$ . Измерена  $T$ -ра Кюри для  $0 \leq x \leq 2$ . Предполагается, что изменения ячейки связаны с сильным отрицательным взаимодействием B—B:  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ ,  $Fe^{3+}-Cr^{3+}$  или  $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ . Обсуждается механизм этого взаимодействия.

Н. Смирнова 59973. О структуре пизолита. Лябау (Über die Struktur des Schizoliths. Liebau Friedrich), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1957, № 10-11, 227-229 (нем.).

Рентгенографически (методы вращения и Вейссенберга) исследована структура пизолита  $(Ca, Mn)_2NaHSiO_6$  на образцах из Гренландии. Параметры решетки:  $a$  7,85,  $b$  6,97,  $c$  6,93 Å,  $\alpha$  90,8;  $\beta$  94,7,  $\gamma$  101,45°. Проведены двумерные синтезы Паттерсона и Фурье вдоль [010]. По сходству с проекцией структуры  $(NaAsO_3)_x$  (РЖХим, 1957, 43796) установлено наличие в пизолите аналогичных цепей и аналогия со структурой пектолита  $Ca_2NaHSiO_6$  (РЖХим, 1957, 10959, 56873), чем подтверждается предположение (РЖХим, 1956, 61301) о том, что пизолит и пектолит являются членами одного и того же ряда минералов.

Л. Милькова 59974. Синтез, стабильность и политипизм никелевого и галлиевого флогопита. Клингсберг, Рой (Synthesis, stability and polytypism of nickel and gallium phlogopite. Klingsberg Cyrus, Roy Rustum), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 9-10, 629-634 (англ.).

Синтез флогопитовых разностей проведен по ранее описанному методу (РЖХим, 1958, 47495). Хорошо

окристаллизованные, но очень мелкие гексагон. пластинки слюды получены из гелей соответствующего состава при  $t$ -ре  $\sim 700^\circ$  и давл.  $1050 \text{ кг/см}^2$ . В Ni-флогопите (I)  $\text{Ni}^{2+}$  замещает  $\text{Mg}^{2+}$  в октаэдрич. слое, а в Ga-флогопите (II)  $\text{Ga}^{3+}$  замещает  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрич. слое. Базальные межплоскостные расстояния I 10,17 Å, II 10,26 Å (для Mg-флогопита 10,15 Å); показатель преломления  $n_g$  I 1,652, II 1,598 (для Mg-флогопита 1,588). Кривые  $P$ - $T$  для I и Mg-разности очень близки. Кривая II отличается на  $100^\circ$  от кривой равновесия Al-разности. Это объяснено влиянием ионных размеров и поляризации ионов на стабильность кристаллич. решетки минерала. Рентгенографич. исследованием (метод порошка) полиптины установлено, что I имеет структуру 3 T, а II имеет более сложное, пока не выясненное строение. В. Кудряшова

**59975. Рентгенографическое изучение структуры диацетилацетоната никеля методом порошка. Сибата (Studies on the structure of bisacetylacetonenickel (II) by the X-ray powder method. Shibata Shuzo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 8, 842—844 (англ.)**

Рентгенографически (метод порошка,  $\lambda\text{Cu-K}\alpha$ ) изучены кристаллы безводн. ацетилацетонатов Cu (I), Ni (II) и Zn (III), полученные возгонкой в вакууме. Порошковые диаграммы (II) не меняются при повышении  $t$ -ры до  $200^\circ$ . II при  $130^\circ$  меняет цвет с зеленого на желто-зеленый, при этом II получается отличной от II, снятой при комнатной  $t$ -ре. Высокотемпературная модификация II, в отличие от низкотемпературной, не гидратируется во влажном воздухе. Температурные изменения III аналогичны II. II водных и безводных II и III при комнатной  $t$ -ре соответственно одинаковы. На основании полученных данных авторы считают подтвержденным ранее сделанный вывод (РЖХим, 1958, 59858) о том, что II имеет тетраэдрич. конфигурацию при комнатной  $t$ -ре и плоскую при высокой. Этот факт указывает на малую энергетич. разницу между тетраэдрич. и тетраэдрич. конфигурацией II. П. Зоркий

**59976. Соединения внедрения ртутидиалкилов с неразветвленной цепью и мочевины. Бер, Мейер (Harnstoff-Einschlussverbindungen unverzweigter Quecksilberdialkyle. Bähr G., Meier Günter), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 294, № 1-2, 22—49 (нем.)**

Описана методика получения и изучены свойства соединений внедрения (СВ)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (I) с  $\text{Hg}(\text{Alk})_2$  (II) с неразветвленной цепью, а также проведено рентгенографич. исследование поли- и монокристаллов этих СВ с  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{11}$  и  $\text{C}_{12}$ . Показано наличие прямой пропорциональности между длиной углеродной цепи и составом СВ (отношение числа молей I к числу молей II). СВ более устойчивы и значительно менее летучи, чем исходные II, причем летучесть их закономерно убывает при удлинении углеродной цепи. По рентгенограммам установлено, что все СВ имеют сходные структуры. Параметр решетки по длинной оси кристалла увеличивается на 2,5 Å при переходе к следующему члену гомологич. ряда. В структурном отношении исследуемые СВ аналогичны соответствующим соединениям I с жирными к-тами (Borchert W., Heidelberg. Beitr. Mineral. und Petrogr., 1952, 3, 124). Мочевина не дает СВ с моноалкилртутигалогенидами, с которыми хорошо соединяется тиомочевина, а тиомочевина не образует СВ с ртутидиалкилами. Отмечается, что это может иметь практич. применение для разделения и очистки алкильных соединений Hg. Е. Шутам

**59977. Использование соотношений между знаковыми связями. Вулфсон (The utilization of relation-**

ships between sign relationships. Woolfson M. M.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 1, 4—6 (англ.)

На примере определения знаков для проекций известных структур пурпурогаллина и  $\alpha$ -гликозы проиллюстрирован метод использования знаковых соотношений. Показано, что знаковые соотношения связаны таким образом, что ошибка одного соотношения ведет к ошибкам множества других. И. Глазкова

**59978. Кристаллографическое и структурное сходство между дифенилом и серией его новых производных. Фенوليو (Relazioni cristallografico-strutturali tra il difenile ed una serie di suoi nuovi derivati. Fenoglio M.), Nuovo cimento, 1957, 5, № 4, 765—772 (итал.; рез. англ.)**

Проведены гониометрич., кристаллооптич. и предельные рентгенографич. исследования 5 новых производных дифенила. Кристаллы всех исследованных в-в моноклинные. У 2,3'-диметил-2'-нитродифенила наблюдаются 2 полиморфные модификации ( $\alpha$  и  $\beta$ ).  $\alpha$ -Форма: ( $a:b:c$ ) гон = 1,57063:1:1,02892,  $\beta$  116°31', плоскость оптич. осей (ПОО)  $\parallel 010$ ;  $n_D$  1,5717,  $n_D$  1,5908,  $n_g$  1,7229;  $2V = (+)44^\circ 42'$ ;  $a$  11,81,  $b$  7,46,  $c$  7,66 Å,  $Z = 2$ , ф. гр.  $C_{2h}^5$ .  $\beta$ -Форма: ( $a:b:c$ ) = 0,69661:1:0,69617,  $\beta$  110° 21', ПОО  $\parallel \{010\}$ ;  $a$  7,65,  $b$  21,86,  $c$  7,64 Å,  $Z = 4$ , ф. гр.  $C_{2h}^1$ . 2,4,6'-триметил-2'-нитродифенил: ( $a:b:c$ ) гон = 1,3797:1:0,5213,  $\beta$  99° 47' ПОО  $\parallel \{010\}$ ;  $n_D$  1,5720,  $n_D$  1,6529,  $n_g$  1,6898;  $2V = (-)65^\circ 52'$ ;  $a$  21,28,  $b$  15,46,  $c$  8,09 Å,  $Z = 8$ , ф. гр.  $C_{2h}^1$ . 2,3'-диметил-2'-амино-5'-хлордифенил: ( $a:b:c$ ) = 2,2000:1:1,4422,  $\beta$  119° 04', ПОО  $\perp \{010\}$ ;  $n_D$  1,6404,  $n_D$  1,6875,  $n_g$  1,6940,  $2V = (-)39^\circ 37'$ ;  $a$  16,75,  $b$  7,62,  $c$  10,96 Å,  $Z = 4$ , ф. гр.  $C_{2h}^5$ . 2,3',5'-триметил-2'-амино-5'-хлордифенил: ( $a:b:c$ ) = 7,2956:1:2,6494,  $\beta$  104° 16', ПОО  $\perp \{010\}$ ;  $n_D$  1,6517,  $n_D$  1,6734,  $n_g$  1,7410,  $2V = (+)61^\circ 18'$ ;  $a$  37,63,  $b$  5,16,  $c$  13,66 Å,  $Z = 8$ , ф. гр.  $C_{2h}^6$ . Оптич. данные дают сведения об ориентации молекул в структуре. Отмечается сходство морфологич. и оптич. свойств дифенила и описанных производных. Т. Холянова

**59979. Полиморфизм индиго. Эллер-Пандро (Sur le polymorphisme de l'indigo. Eller-Pandraud Hélène von), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 316—317 (франц.)**

Проведено рентгенографич. исследование кристаллич. структуры модификации индиго II и сравнение ее с ранее найденной структурой индиго I (РЖХим, 1956, 70977). Параметры решетки индиго II:  $a$  10,77,  $b$  5,86,  $c$  12,28 Å,  $\beta$   $130^\circ$ ,  $Z = 2$ , ф. гр.  $P2_1/c$ . Ячейки обеих модификаций очень близки, отличаются лишь период  $a$  и угол  $\beta$  ( $a$  9,24,  $\beta$   $117^\circ$ ). Из проекции электронной плотности и разностного синтеза определены координаты атомов  $x$  и  $z$ . Плоскость молекулы почти параллельна (210). Расстояния между двумя атомами O и иминной группой составляют 2,8 и 2,9 Å, что указывает на сходство структур индиго II и I. Молекулы индиго II связаны водородными связями с образованием слоев, параллельных осям  $b$  и  $c$ . Спешление между слоями осуществляется ван-дер-ваальсовыми силами. Как только стабильность формы II нарушается (напр., при механич. давлении), происходит скольжение одного слоя относительно другого на  $c/4$  и переход во вторую устойчивую форму индиго II. Г. Гольдер

**59980. Кристаллическая структура модификации В 1-фенил-2-меркапто-4-аработетраоксипутилимидазола. III. Изучение трехмерного синтеза Паттерсона. Бру, Перес-Родригес, Рольдан-Гонсалес (Estructura cristalina del 1-fenil-2-mercapto-4-ara-botetrahidroxi-butil-imidazol modificacion cristalina B. III. Estudio de la función tridimensional de Patterson. Brú L., Pérez Rodríguez M., Roldán González L.), An. Real soc. española fis. y quim., 1958, A54, № 1-2, 31—40 (исп.; рез. англ.)**



Проведены расчеты сечений трехмерного синтеза Паттерсона, позволившие установить координаты атома S. Из ряда сечений получена «точечная» проекция Паттерсона  $P(hk0)$ , расшифрованная с помощью методов наложения. Знаки  $F$  определялись на фотосумматоре Эллера. Приведены координаты  $x$  и  $y$  всех атомов (кроме H). Сообщение П см. РЖХим, 1958, 27706.

59981. Рентгеновский анализ твердого пиридина и его раствора при  $-180^\circ$ . Бисвас (X-ray analysis of frozen pyridine and its solution at  $-180^\circ$  C. Biswas S. G.), Indian J. Phys., 1958, 32, № 1, 13—18 (англ.). Рентгенографически (метод порошка,  $\lambda\text{Cu-K}_\alpha$ ) при

$-180^\circ$  изучены твердый пиридин (I) и его 50%-ный р-р в абс. этиловом спирте. Для расшифровки порошковых диаграмм использован ранее предложенный метод (Lipson H., Acta crystallogr., 1949, 2, 43). Найденно, что при  $-180^\circ$  I дает 2 кристаллич. модификации ( $\alpha$  и  $\beta$ ), имеющие параметры решетки:  $\alpha$  — ромбич.,  $a$  12,16,  $b$  9,14,  $c$  8,48 Å,  $\phi(\text{акп.})$  1,134,  $Z = 8$ ,  $\phi$  гр.  $Qh$ ,  $\beta$  — ромбич., 11,00; 9,27; 9,02; 1,134, 8,  $Qh^2$ . Плотность определялась по ранее предложенной методике (РЖХим, 1958, 216). Образование второй модификации автор связывает с небольшим поворотом молекул вокруг оси  $b$ . Автор считает, что молекула I в обоих случаях асимметрична; это, по мнению автора, может привести к образованию аномальных межмолекулярных связей в кристаллах. Установлено, что в замороженном р-ре I в этиловом спирте присутствуют обособл. группы, вкрапленные в аморфную массу, которые состоят из молекул обоих сортов и связаны между собой связями во много раз более сильными, чем ван-дер-ваальсовы. Полученные данные, по мнению автора, объясняют особенности полученных ранее (РЖХим, 1957, 43751) спектров комб. расс. замороженных I и его р-ра в этиловом спирте. П. Зоркий

59982. Вирус табачной мозаики. Применение метода изоморфных замещений для определения параметров спирали и распределения радиальной плотности. Франклин, Холмс (Tobacco mosaic virus: application of the method of isomorphous replacement of the determination of the helical parameters and radial density distribution. Franklin Rosalind E., Holmes K. C.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 3, 213—220 (англ.).

Рентгенографические исследования вируса табачной мозаики (ВТМ), проведенные рядом авторов, привели к выводу, что в его частицах, имеющих вид цилиндров длиной 3000 и диам. 150 Å, белок вируса состоит из одинаковых субъединиц, расположенных по спирали, так что при периоде повторяемости вдоль оси 69 Å на каждые 3 оборота содержится  $3n + 1$  субъединиц. В обозначениях, введенных для описания спиралей (РЖХим, 1958, 59951), спираль ВТМ имеет число оборотов на период повторяемости  $t = 3$ , число же структурных единиц  $n$  на осевой период было ранее найдено равным 31 или 37. Согласно правилу отбора  $n = (m + l)t$ , для надежного определения  $n$  необходимо установить индексы  $n$  бесселевых функций, дающих вклад в интенсивности слоев линий номера  $l$ . С применением кварцевого монохроматора на излучения  $\text{Cu-K}_\alpha$  в вакуумной камере получены высококачественные рентгенограммы ВТМ и его Hg-производного (ВТМ-Hg). Один атом Hg, введенный в вирус в форме  $\text{Hg-CH}_3$ , приходился приблизительно на 20 000 ед. мол. веса, т. е. примерно на одну субъединицу белка. Анализ экваториальной области рентгенограмм с нахождением разностей  $F_{\text{ВТМ}} - F_{\text{ВТМ-Hg}}$  привел к выводу, что атомы Hg расположены все на одинаковом радиусе  $56,2 \pm 1$  Å. Далее найдено, что  $n = 49$  (а не 31 или 37) и что ВТМ обладает простейшей для

спиральных структур группой симметрии  $z$ . Построение распределения радиальной плотности для ВТМ, а также для его реполимеризованного без рибонуклеиновой к-ты белка показало, что частица вируса имеет в середине пустой канал радиуса 20 Å, максим. радиус 80—90 Å, и что нить рибонуклеиновой к-ты, на которую нанизан белок, расположена на расстоянии 40 Å от оси частицы. Б. Вайнштейн

59983. Об особенностях строения коллагена. Андеева Н. С., Есипова Н. Г., Миллионова М. И., Кристаллография, 1957, 2, № 4, 470—474 (рез. англ.).

Характерной особенностью белков группы коллагена является специфич. конфигурация мол. цепей на отдельных участках. С целью определения условий, необходимых для существования особой структурной формы цепей коллагена, исследовалась зависимость колич. содержания этой особой формы от разных факторов (хим. состав образцов, влажность). Образцы исследованы рентгенографически (монохроматич. излучение,  $\text{Cu-K}_\alpha$ ) и спектроскопически (для образцов с различным содержанием  $\text{H}_2\text{O}$  снимались ИК-спектры). Изучены следующие белки: коллаген RRT, проколлаген, приготовленный по методу В. Н. Ореховича (Проколлагены, их хим. состав, свойства и биол. роль, 1952), коллаген кожи шкуры, коллаген кожи трески и спонтан. Было показано, что особая конфигурация цепей в коллагене обусловлена скоплением иминокислот и глицина на отдельных участках цепной молекулы. Другие аминокислотные остатки не определяют наличия этой особой конфигурации, хотя и могут находиться на этих участках в небольшом кол-ве. Вода принимает участие в стабилизации особой конфигурации цепей, располагаясь на упорядоченных участках в непосредственной близости от остовов цепей ( $\sim 3$  Å) и образуя с ними водородные связи. Т. Хоцянова

59984. Выражение для интенсивности пучка электронов, рассеянного кристаллической пластинкой. Ле Корр (Sur l'expression de l'intensité électronique diffusée par une lamelle cristalline. Le Corre Y.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 7—9, 303—307 (франц.).

С использованием теории Бриллюэна и Блоха распространения электронов в кристалле автор дает простой вывод ф-лы Мак-Гиллави (Mac Gillavry C. H., Physica, 1940, 7, 327).

П. Зоркий

59985. Метод внесения поправки на первичную экстинкцию при дифракции электронов. Нагакура (A method of correcting the primary extinction effect in electron diffraction. Nagakura Sigemaro), Acta crystallogr., 1957, 10, № 9, 601—602 (англ.).

Предложен метод внесения поправки на первичную экстинкцию для  $I$  (набл.) при дифракции электронов. Метод основан на статистике интенсивностей Вильсона в сочетании с теорией первичной экстинкции. Приведены результаты применения метода к решению структуры  $\text{Ni}_3\text{C}$  ( $\phi$  гр.  $R\bar{3}c$ , координаты атомов: Ni в  $18(e)$ ,  $x = 1/3$ ; C в  $6(b)$ ). Пики C четко выявились на базисной проекции Фурье лишь при использовании исправленных значений  $I$ . Метод может быть применен и в рентгенографии. Г. Тищенко

59986. Электронографическое изучение процессов окисления алюминиевых сплавов. Чистяков Ю. Д., Мальцев М. В., Кристаллография, 1957, 2, № 5, 628—633

Методом фазового электронографич. анализа и теневой электронной микроскопии изучено влияние активных добавок Be, Li, Ca, Sr, Ba, Mg на формирование структуры окисных пленок Al-сплавов. Показано, что Al-сплавы в зависимости от состава и наличия

активных добавок склонны к селективному окислению. «Активный» металл окисляется раньше, образуя подслои на поверхности сплава, после чего на этом подслое начинает образовываться окисел основы сплава. Для окисной гетерог. пленки характерно образование чередующихся тонких слоев окислов, дающих дифракционную картину на электронограммах. Аналогичная картина наблюдается и в случае многокомпонентных сплавов. Приведена схема формирования окисной пленки на сплавах в зависимости от кол-ва более активного металла. Показано, что при 500° окисляемость Al-Mg-сплавов при введении небольших добавок Be понижается в 50—100 раз (в зависимости от содержания Mg). Л. Березкина

**59987. Электронографические исследования кубической и других структурных форм льда. Блэкман, Лисгартен** (Electron diffraction investigations into the cubic and other structural forms of ice. Blackman M., Lisgarten N. D.), *Advances Phys.*, 1958, 7, № 26, 189—198 (англ.)  
Обзор. Библ. 17 назв.

**59988. Расчет энергии связи цинковой обманки. Метод численного расчета. Асано, Томисима** (Calculation of the cohesive energy of zincblende. Method of numerical calculations. Asano Sumitada, Tomishima Yasuo), *Repts Res. Lab. Surface Sci., Fac. Sci., Okayama Univ.*, 1956, 1, № 3, 49—60 (англ.)  
Изложены детали численного расчета энергии связи решетки ZnS. Приведен квантовый расчет (РЖХим, 1957, 29695). Теория учитывает промежуточный тонковалентный характер связи атомов, причем ковалентная поправка бралась в такой же форме, как в случае алмаза (РЖХим, 1955, 87). Приведенные ф-лы охватывают ту часть расчета, которая отличается от аналогичного расчета для алмаза. К. Толпыго

**59989. Образование вакантных мест в кристаллической решетке. Калабухов Н. П.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, 20, № 12, 1563—1568

Проведены опыты, подтвердившие гипотезу об образовании вакантных узлов при рентгенизации (Р) галоидогалогенидных кристаллов. После 1-й Р, обесцвечивания и повторной Р кристалла KCl коэф. поглощения в максимуме F-полосы почти на 60% выше, чем после 1-й Р. Если перед 2-й рентгенизацией отжечь кристаллы при  $t \sim 150^\circ$  в течение 2 час., то F-полоса почти совпадает с F-полосой после 1-й Р. Электропроводность (при  $110^\circ$ ) рентгенизованных и обесцвеченных кристаллов выше, чем у нерентгенизованных (исходных). Электропроводность последних такая же, как у рентгенизованных, обесцвеченных и отожженных кристаллов. Результаты интерпретируются на основе существующих представлений (Seitz F., *Revs Mod. Phys.*, 1951, 23, 328; Markham J., *Phys. Rev.*, 1952, 88, 500) о роли дислокаций в образовании вакантных катионных и анионных узлов и F-центров под действием рентгеновских лучей. Увеличение числа вакантных галоидных узлов после 1-й Р приводит к увеличению числа F-центров после 2-й Р. Аналогичное увеличение числа вакантных катионных узлов приводит к возрастанию проводимости, поскольку последняя обусловлена движением катионных вакансий. Отжиг приводит к ассоциации вакансий и поглощению части из них линиями дислокаций. Рентгенизация аддитивно окрашенных кристаллов KCl приводит к исчезновению их темновой электронной проводимости (РЖХим, 1954, 40930), что приписано переходу электронов из R-центров в новые анионные вакансии. А. Хейнман

**59990. Общий метод расчета констант Маделунга для интерметаллических соединений. Рейнор, Наор, Тызак** (A general method for the calculation of Madelung constants for intermetallic compounds.

Raynor G. V., Naor P., Tyzack C.), *Acta metallurgica*, 1957, 5, № 9, 483—491 (англ.; рез. франц., нем.)

Введена простая система обозначений для описания кристаллич. структур с чередующимися гексагон. слоями атомов. Это позволило обобщить метод Франка (Frank F. C., *Philos. Mag.*, 1950, 41, 1287) для вычисления константы Маделунга  $M$  рассматриваемых структур. В общем случае  $M$  выражена через 6 функций, значения которых табулированы. Эффективность метода иллюстрируется на примерах вычисления  $M$  в случае простейших структур. Для кристаллов типа вюрцита при отношении осей  $c/a = \sqrt{8/3} M = 1,6399$ . Для кристаллов типа NiAs  $M$  определена при разных  $c/a$ . В этом случае  $M$  максимальна не при идеальном отношении осей  $c/a = 1,633$ , а при отношении  $c/a = 1,78$ . Сравнение эксперим.  $c/a$  со значениями, соответствующими максимуму  $M$  (а следовательно, и максимуму электростатич. энергии), дает возможность выяснить относительную роль электростатич. и других сил связи. В частности, для кристаллов типа NiAs электростатич. силы играют важную роль, но и другие типы сил также существенны. Показано, что для кристаллов типа  $Mg_3Bi_2$   $M$  максимальна при  $c/a = 1,55$ , а для кристаллов типа  $Mg_3As$  — при  $c/a = 1,75$ . М. К.

**59991. Расчет сил связи в некоторых окислах переходных металлов. Мень А. Н., Орлов А. Н.**

В об.: Исслед. по жаропрочн. сплавам. Т. 2. М., АН СССР, 1957, 44—51

Выведено основное ур-ние статистич. теории для систем с нескомпенсированными спинами (напр., для кристалла с атомами переходных металлов) с учетом обмена:  $\Delta V = 2\pi e_0 \{ [(V - V_1 + \tau_0)^{3/2} + \tau_0] + [(V - V_2 + \tau_0)^{3/2} + \tau_0] \}$ , где  $\tau_0 = 0,09553e^{-1/2a}H^{-1/2}$ ,  $\tau_0 = 0,2251e^{-1/2a}H^{-1/2}$ ,  $a_H = \pi^2/mc^2$ ,  $V_1$  и  $V_2$  описывают внутреннее поле атома, вызывающее преимущественную ориентировку спинов в одном направлении. Рассмотрена простейшая модель решетки шпинели с постоянной плотностью электронов и получено выражение для энергии решетки. На основе зависимости степени обращенности  $\lambda$  от конц-ий атомов для смешанных шпинелей состава  $Fe_{1-\lambda}Ti_\lambda[Ni_{1-2\lambda}Fe_{1-2\lambda+\lambda}Ti_{\lambda-\lambda}]O_4$  и  $Fe_{1-\lambda}Li_\lambda[Cr_{x-1,5-x+\lambda}Li_{1,5-\lambda}O_4]$  делается вывод, что силы связи в этих кристаллах не чисто ионные. Н. Кристофел

**59992. Расщепление уровней в кристаллических полях высокой симметрии. Джадд** (The splittings induced in levels by crystal fields of high symmetry. Judd B. R.), *Proc. Phys. Soc.*, 1957, B70, № 9, 880—883 (англ.)

Предлагается метод вычисления расщепления термов ионов в кристаллич. поле, основанный на правиле сумм. Для быстрого определения комбинирующихся между собой собственных функций с различным значением  $J_z$  удобно пользоваться разложением неприводимых представлений группы симметрии поля кристалла по неприводимым представлениям подгрупп этой группы. Рассмотрено расщепление термов  $J = 4$  и  $J = 15/2$  в поле куб. симметрии. Е. Никитин

**59993. Действие ионизирующих излучений на твердые тела. II. Некоторые химические эффекты. Даниэлс, Уэйсс** (Effects of ionizing radiations on solids. II. Some chemical effects. Daniels M., Weiss J.), *Research*, 1957, 10, № 10, 396—401 (англ.)  
Обзор по радиационной химии неорганич. и органич. твердых тел. Библ. 58 назв. Часть I см. РЖХим, 1958, 42378. А. Х.

**59994. Уменьшение способности к окрашиванию облучением (в частности, нейтронами) у чистого плавленого  $SiO_2$  в результате предварительной термоэлектрической обработки. Иованович** (Inhibition



par traitement thermoélectrique préalable des colorations développées dans la silice pure fondue par irradiation en particulier aux neutrons. Yovanovitch J.), J. phys. et radium, 1957, 18, № 11, 640—641 (франц.)

Обнаружено, что характерная для плавного кварца полоса оптич. поглощения при 2420 Å исчезает в результате длительного (несколько недель) нагревания образца в окислительной атмосфере при  $\sim 1150^\circ$ . Показано, что кварцевое стекло, предварительно подвергнутое электролизу в полях  $\sim 1000$  в/см при  $t$ -ре  $> 1400^\circ$ , теряет способность к окрашиванию в видимой области ( $\sim 5200$  Å) при облучении нейтронами (доза  $1,6 \cdot 10^{18}$  на  $см^2$ ), УФ-полоса при 2140 Å также ослабляется после такой обработки.

А. Хейнман  
59995. Концентрация водорода и проводимость ZnO при бомбардировке ионами водорода. Ландер (Concentration of hydrogen and semiconductivity in ZnO under hydrogen bombardment. Lander J. J.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 1-2, 87—94 (англ.)

Путем измерения проводимости определены стационарные конц-ии водорода, появляющиеся в монокристалле ZnO в результате бомбардировки ионами  $H_1^+$ ,  $H_2^+$  и  $H_3^+$  при различных  $t$ -рах ( $200$ — $600^\circ$ ), плотностях ионных токов и энергиях ионов. При низких  $t$ -рах стационарные конц-ии на несколько порядков превышают конц-ии, соответствующие растворимости нормального  $H_2$  в ZnO. Это объясняется двумя причинами: 1) ионы, обладающие достаточными скоростями, эффективно проникают через поверхностный барьер, препятствующий протеканию нормальной  $p$ -ции растворения  $H_2$ ; 2) высокий поверхностный барьер препятствует испарению  $H_2$  из ZnO. Исследована кинетика процесса; найдено, что энергия активации испарения  $H_2$  из ZnO равна  $0,58$  эв. Показано, что почти все падающие ионы проникают через поверхность ZnO и образуют донорные центры, по-видимому, ионы  $OH^-$ . Поверхностный барьер ( $0,58$  эв) состоит из «химической» части (энергия разрыва связи  $O-H$ ) и электр. части (поверхностный положительный заряд, отталкивающий растворенные ионы  $H^+$ ). Прогревание ZnO в  $O_2$  при низких давлениях и  $t$ -рах  $> 500^\circ$ , уменьшающее поверхностный заряд, снижает стационарную проводимость ZnO при последующей бомбардировке ионами  $H$ . Автор считает, что описанная методика может быть полезной для измерения поверхностных барьеров при хим.  $p$ -циях.

А. Хейнман  
59996. Избыток Zn в ZnO. Олсон, Робертс (Excess zinc in zinc oxide. Allsopp H. J., Roberts J. P.), Nature, 1957, 180, № 4586, 603—604 (англ.)

Определено содержание избыточного Zn в порошках и кристаллах ZnO, подвергнутых различной термич. обработке в различных газах и вакууме. Темно-оранжевые и светло-зеленые монокристаллы ZnO высокой чистоты содержат соответственно  $25,3 \cdot 10^{-4}$  и  $6,3 \cdot 10^{-4}$  вес. % избыточного Zn. После прогревания при  $1300^\circ$  на воздухе конц-ия избыточного Zn падает до  $2,3 \cdot 10^{-4}$  и  $3,1 \cdot 10^{-4}$  вес. % соответственно. Кривые зависимости избытка Zn в порошках ZnO, прогретых 30 мин. при  $20$ — $800^\circ$  в атмосфере  $O_2$ , Ar или в вакууме, имеют максимум ( $\sim 3,5 \cdot 10^{-4}$  вес. % Zn) при  $400$ — $500^\circ$  в случае  $O_2$  и минимумы при  $400$ — $500^\circ$  в случае Ar и вакуума. Эти эффекты приписаны адсорбции  $O_2$  и диссоциации ZnO при последующем охлаждении в вакууме. Длительное прогревание в вакууме при  $450^\circ$  снижает конц-ию избыточного Zn. Исследованы также спеченные образцы ZnO.

А. Хейнман  
59997. Парамагнитный резонанс дефектов решетки в облученном кварце. Уикс (Paramagnetic resonance of lattice defects in irradiated quartz. Weeks R. A.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 11, 1376—1381 (англ.)

Изучены спектры парамагнитного резонанса в есте-

ственных и синтетич. монокристаллах кварца, облученных при  $250$  и  $330^\circ$  быстрыми нейтронами; кроме того, изучен спектр ряда кремниевых стекол. В необлученных образцах спектр не обнаруживается. В облученных стеклах обнаружены две близкие линии с полушириной  $\sim 1,7$  и  $\sim 40$  гс и кажущимися  $g$ -факторами  $2,0013$  и  $2,0090$  соответственно. В тех же условиях в монокристалле кварца наблюдаются при различных ориентациях внешнего поля по отношению к осям кристалла 2 группы линий. В поликристалле эти группы линий, накладываясь, образуют 2 линии, сходные с линиями стекол. По-видимому, парамагнитные центры, возникающие в кварце и в стеклах при облучении, имеют общую природу и образуются при разрушениях основного тетраэдра  $SiO_4$  быстрыми нейтронами. На это указывают следующие обстоятельства: вид спектров устойчив по отношению к изменениям  $t$ -ры; стекла и кристаллы не имеют общих примесей, которые могли бы обуславливать резонансное поглощение; линии не имеют сверхтонкой структуры (примесные парамагнитные атомы могли бы давать сверхтонкую структуру линий). Образующиеся в стеклах парамагнитные центры являются, по-видимому, электроном и дыркой; две линии и соответствуют этим центрам. В одном из стекол резонанс с  $g$ -фактором  $2,0013$  сопровождается оптич. поглощением при  $2120$  Å.

К. Валиев

59998. Численное решение уравнений диффузионного типа с коэффициентом диффузии, зависящим от концентрации. П. Филип (Numerical solution of equations of the diffusion type with diffusivity concentration-dependent. P. Philip J. R.), Austral. J. Phys., 1957, 10, № 1, 29—42 (англ.)

Развит новый метод численного решения ур-ния  $\partial\theta/\partial t = \partial/\partial x (D\partial\theta/\partial x) - \partial k/\partial x$ , где  $D$  и  $k$  — однозначные функции  $\theta$ , а граничные условия  $\theta = \theta_n$ ,  $t = 0$ ,  $x > 0$ ,  $\theta = \theta_0$ ,  $x = 0$ ,  $t \geq 0$ . Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 24920.

Из резюме автора

59999. Диффузионный механизм связанного перемещения ионов в AgCl. Хов (Interstitial diffusion mechanism in silver chloride. Hove John E.), Phys. Rev., 1956, 102, № 3, 915—916 (англ.)

С помощью потенциальных кривых ионов в конфигурационных координатах вычислены энергии активации  $E$  для двух различных механизмов связанного перемещения ионов  $Ag^+$  в AgCl — неколлинеарного и коллинеарного, — при которых междуузельный ион  $Ag^+$  вытесняет соседний узловой ион в междуузелье соседней ячейки, имеющей соответственно одно ребро или одну вершину общими с ячейкой, в которой находился исходный междуузельный ион, переходящий затем в образующийся вакантный узел. Для неколлинеарного перемещения  $E = 0,8$  эв, т. е. значительно меньше  $E$  для движения по междуузлиям через грани ячейки ( $\sim 3$  эв). Некоторое участие коллинеарного движения не влияет на результат, так как для него  $E$  значительно меньше  $0,8$  эв. Результаты подтверждают выводы других авторов (РЖХим, 1957, 14509) о том, что расхождение между коэф. самодиффузии  $Ag^+$  в AgCl, измеренным методом меченых атомов и вычисленным по ур-нию Эйнштейна из данных по проводимости, обусловлено преобладанием неколлинеарного связанного перемещения.

А. Хейнман

60000. Некоторые основные аспекты механизма диффузии в кристаллах. Компан, Хавен (Some fundamental aspects of the mechanism of diffusion in crystals. Compaan K., Haven Y.), Disc. Faraday Soc., 1957, № 23, 105—112, Discuss., 155—170 (англ.)

60001. Диффузия Ni в NiO. Мун Тэк Сим, Мур (Diffusion of nickel in nickel oxide. Moon Taik

Shim, Moore Walter J.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 802—806 (англ.)

Методом определения поверхностной активности с использованием изотопов  $Ni^{63}$  и  $Ni^{69}$  измерен коэф. диффузии  $D$  Ni в поликристаллич. NiO, полученный окислением Ni на воздухе при  $1250^\circ$ , и в монокристалле NiO. Меченый Ni насыпался на NiO. Диффузионный отжиг проводился на воздухе при  $1000$ — $1400^\circ$ . Для обоих образцов найдено  $D = 4,4 \cdot 10^{-4} \times \exp(-44,2/RT) \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ . Константа скорости окисления образца Ni (использованного для получения NiO) при  $p_{O_2} = 0,1 \text{ атм}$  равна  $A = 3,8 \cdot 10^{-4} \exp(-41,2/RT) \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$  (РЖХим, 1955, 23316). При  $1000^\circ$  и  $p_{O_2} = 0,2 \text{ атм}$  (парц. давление  $O_2$  воздуха)  $A/D = 2,8$ , что согласуется с теоретич. отношением  $A/D = 2$  для простейшей модели окисления, когда катионы диффундируют от металла к поверхности слоя окисла путем перемещения вакансий, концы которых на поверхностях раздела слоя окисла постоянны. Сделаны выводы, что окисление Ni в указанных условиях протекает, в основном, путем диффузии Ni через слой NiO и что диффузия по границам зерен не играет существенной роли ни при диффузии, ни при окислении, протекающем по параболич. закону. Детальный механизм окисления не выяснен. А. Хейнман

60002. Упругие и силовые константы простого тетрагонального кристалла. Митра, Гокхаль (Elastic and force constants of a simple tetragonal crystal. Mitra G. B., Gokhale B. V.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1655—1656 (англ.)

Метод де-Лоней (РЖХим, 1954, 47762), устанавливающий связь между силовыми и упругими константами куб. кристалла, распространяется на тетрагон. кристалл. Предположено, что ионная решетка погружена в электронный газ, который в двух предельных случаях считается либо не подверженным действию колебаний, либо колеблющимся в фазе с решеткой. Макроскопич. ур-ния колебаний упругого континуума сопоставляются с ур-ниями колебаний решетки, в которых учитывается взаимодействие соседних атомов, включая четвертую конфигурационную сферу. Предполагается, что свободные электроны ведут себя, как газ, в котором могут распространяться только продольные волны. Приведены ф-лы, выражающие силовые константы кристалла через модули упругости. К. Толстого

60003. Определение поверхностной твердости взрывчатых веществ микровдавливанием. Тодд, Парри (Surface hardness of explosive materials by micro-indentation. Todd G., Parry E.), Nature, 1958, 181, № 4604, 260—261 (англ.)

60004. Об изменении оптических свойств очень тонких слоев серебра под действием воздуха. Тромпетт (Sur les variations des propriétés optiques des couches très minces d'argent sous l'action de l'air. Trompette Jean), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 5, 753—756 (франц.)

60005. Оптические монокристаллы фторидов стронция и бария. Степанов И. В., Синюкова И. А., Черневская Э. Г., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 2, 272—274

60006. Инфракрасный спектр смешанных кристаллов HCl—HBr. Хиберт, Хорниг (Infrared spectra of HCl—HBr mixed crystals. Hiebert G. L., Hornig D. F.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 316—318 (англ.)

60007. Спектр поглощения твердого  $Sb_2S_3$ . Дойл (The absorption spectrum of solid antimony trisulphide. Doyle W. P.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 1-2, 156—157 (англ.)

В спектральной области  $0,2$ — $1 \text{ м}$  измерены оптич. плотности пленок  $Sb_2S_3$  толщиной  $160$ — $2500 \text{ А}$ , напы-

ленных в вакууме на кварцевую пластинку. Пленки были желто-оранжевого цвета и совершенно прозрачные и однородные. Для пленки  $2500 \text{ А}$ , начиная от  $0,525 \text{ м}$ , коэф. поглощения резко возрастает с уменьшением  $\lambda$ , достигая при  $0,2 \text{ м}$  весьма большого значения ( $> 10^5 \text{ см}^{-1}$ ). На этом основании поглощение в области  $0,525$ — $0,2 \text{ м}$  приписано основной решетке, а порог при  $0,525 \text{ м}$  отождествлен с краем собственного поглощения. При  $\lambda > 0,525 \text{ м}$  истинное поглощение близко к нулю, а кажущееся поглощение обусловлено рассеянием. Фотопроводимость, длинноволновый порог которой лежит при  $0,8 \text{ м}$ , приписана примесям и дефектам решетки.

А. Хейнман  
60008. Спектры поглощения галогенидов серебра с примесями двухвалентных анионов при низких температурах. Косвиг (Über die Absorptionsspektren der Silberhalogenide mit Zusätzen von zweiwertigen Anionen bei tiefen Temperaturen. Koswig H. D.), Z. Phys., 1957, 149, № 2, 204—209 (нем.)

При  $-180^\circ$  исследованы спектры поглощения быстрого охлажденных кристаллов  $AgCl$  и  $AgBr$  с примесями  $Ag_2S$ ,  $Ag_2Se$ ,  $Ag_2Te$ ,  $Ag_2O$ , содержащих примесные анионы, не ассоциированные с компенсирующими их заряд дефектами решетки, в избыточной над равновесной конц-ии. Все примесные анионы вызывают длинноволновое смещение края поглощения и появление новых полос на спаде этого поглощения. Наиболее длинноволновые из этих полос приписаны изолированным примесным анионам. Наблюдены следующие положения максимумов этих полос (в эв):  $AgCl(S)$  2,72;  $AgCl(Se)$  2,62;  $AgBr(O)$  2,54;  $AgBr(S)$  2,51;  $AgBr(Se)$  2,42;  $AgBr(Te)$  2,28. Энергия в максимумах для всех кристаллов описывается ф-лой  $h\nu d^2/R = a - bR$ , т. е. зависит только от  $d$  — параметра решетки основного кристалла, и  $R$  — радиуса примесного аниона; для  $AgCl$  и  $AgBr$  значения постоянных  $a$  27,77 эв и  $b$  8,96 эв. Эта ф-ла показывает, что в смешанных кристаллах  $AgBr$ — $Ag_2O$  часть ионов  $O^{2-}$  может замещать ионы  $Br^-$  в узлах решетки.

А. Хейнман  
60009. Спектры поглощения монокристаллов чистого и частично разложившего  $AgN_3$ . Мак-Ларен (The absorption spectra of single crystals of pure and partially decomposed silver azide. McLaren A. C.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 1, 147—150 (англ.)

Сконструирован микроспектрофотометр, позволяющий примерять видимый спектр поглощения очень малых кристаллов или небольших совершенных участков весьма несовершенных кристаллов. Получены спектры поглощения кристаллов  $AgN_3$  (I) в области  $3000$ — $7000 \text{ А}$  в поляризованном свете, падающем в направлении  $[010]$  с электр. вектором  $E||[001]$  (спектр A) или  $E||[100]$  (спектр B). Кривая поглощения неразложившего I круто спадает на краю собственного поглощения (в области  $\sim 3500 \text{ А}$ ) и далее идет почти параллельно оси  $\lambda$  вплоть до  $7000 \text{ А}$ . Кривая B лежит выше кривой A и смещена в сторону длинных волн. В результате частичного разложения I УФ-лучами с  $\lambda$   $2500$ — $4400 \text{ А}$  появляется широкая полоса поглощения, перекрывающая край собственного поглощения и имеющая максимум при  $\sim 4000 \text{ А}$  в спектрах A и B. Кривая B лежит выше кривой A. В результате термич. разложения при  $115^\circ$  появляется полоса поглощения при  $4750 \text{ А}$  в спектре A и при  $4900 \text{ А}$  в спектре B. Кривые поглощения, вычисленные по теории Ми для сферич. частиц металлич. Ag размерами  $\sim 100 \text{ А}$ , взвешенных в I, совпадают с кривыми A и B для термически разложившихся кристаллов. Расхождение для случая фотолитически разложившего I приписано сильному поглощению УФ-лучей и преимущественно поверхностному разложению. В результате облучения ИК-лучами кристалла,



Предварительно разложенного УФ-лучами, полоса поглощения в спектре *A* сдвигается от 4000 к 5200 Å, полоса поглощения в спектре *B* почти не изменяется и кристалл становится сильно дихроичным. Причина эффекта не ясна. А. Хейнман

60010. Спектр поглощения света в поликристаллических слоях селенистого кадмия. Браздзюнас, Вицакас, Шимулите (Šviesos absorbcijos spektras kadmio selenido polikristaliniuose sluoksniuose. Brazdžiūnas P., Višćakas J., Šimulytė E.), Уч. зап. Вильнюсск. ун-та. Сер. матем., физ. и хим. н., Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslų ser., 1957, 7, 105—113 (лит., рез. русск.).

60011. Успехи в области люминесценции (катодная люминесценция и электролюминесценция). Айви (Recent advances in luminescence (cathodoluminescence and electroluminescence). Ivey Henry F.), IRE Trans. Component Parts, 1957, 4, № 4, 114—129 (англ.).

Обзор. Библ. 124 назв.

60012. О влиянии активатора на рентгеновский спектр поглощения люминесцентного кристалла. Нарбутт К. И., Смирнова И. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 10, 1367—1374

Обнаружено, что примесь  $Tl$  в кристаллах  $NaJ$  и  $CsJ$  вызывает смещение  $L_{III}$ -края поглощения галоида в длинноволновую сторону, а металла — в коротковолновую, на величину  $\sim 1$  эв. Кроме того, с длинноволновой стороны от скачка поглощения в  $L_{III}$ -спектрах  $J$  и  $Cs$  в кристалле  $CsJ-Tl$  и  $J$  в кристалле  $NaJ-Tl$  появляются дополнительные максимумы поглощения, обусловленные переходами электронов на локальные уровни. На основе анализа  $L_{III}$ -спектров вычислены значения длин волн полос поглощения в оптич. спектре, удовлетворительно согласующиеся с эксперим. данными ( $F$ -полоса в  $NaJ-Tl$ , полоса 2900 Å в  $CsJ-Tl$ ). Примесь  $Tl$  вызывает расщепление 2-го интенсивного максимума поглощения кристаллов  $NaJ$  и  $CsJ$ , что, согласно авторам, обусловлено расщеплением  $6s$ -полосы минимум на 2 полосы. А. Хейнман

60013. Рентгенофотохимия кристаллов  $KBr$  при низких температурах. Люти (Röntgenphotochemie bei tiefen Temperaturen in  $KBr$ -Kristallen. Lütty Fritz), Z. Phys., 1956, 145, № 2, 249—268 (нем.).

Путем измерения спектров поглощения в области 210—1000 мμ исследованы фотохим. процессы, протекающие в рентгенизованных кристаллах  $KBr$  (чистых и аддитивно окрашенных) при  $t$ -рах от +20 до -250°. Во время рентгенизации при низких  $t$ -рах протекают прямые и обратные  $p$ -ции:  $e^- + Br_2^- \rightarrow F$ ;  $e^+ + K_2^+ \rightarrow V_1$ ;  $e^- + F \rightarrow F'$ ;  $e^+ + F' \rightarrow F$ ;  $e^- + V_1 \rightarrow K_2^+$  и  $e^+ + F \rightarrow Br_2^-$  (индекс  $\square$  обозначает вакантный узел, а  $e^-$  и  $e^+$  — фотоэлектрон и фотодырка соответственно). В результате этих  $p$ -ций при длительной рентгенизации устанавливается квазистационарное равновесие между свободными вакансиями и вакансиями, захватившими 1 или 2 электрона. Рентгенизация быстро восстанавливает равновесие, нарушенное термич. или оптич. воздействием. В аддитивно окрашенных кристаллах  $F$ - и  $F'$ -центры являются эффективными ловушками электронов и дырок при низких  $t$ -рах. Это позволяет определять число электронов и дырок, освобождаемых при рентгенизации, путем измерения конц-ии центров окраски. Этим методом найдено, что в интервале от -140 до -250° на образование пары электрон — дырка затрачивается  $\sim 40$  эв. Учитывая данные других авторов для  $t$ -р до 700°, автор делает вывод, что процесс образования свободных фотоносителей не зависит от  $t$ -ры в интервале от -250 до 700°. При рентгенизации фотохим. выход

$p$ -ции  $F \rightarrow F'$  и  $F' \rightarrow F$  близок к 2, как и при оптич. превращениях, но в отличие от последних в 1-м случае выход не зависит от  $t$ -ры. Обнаружена зависимость конц-ии  $V_1$ -центров от отношения конц-ии  $F/F'$ . А. Х.

60014. Влияние длины волны возбуждающего света и природы уровней захвата фосфоров  $ZnS-Cu$ ,  $Co$  на их заполнение. Левшин В. Л., Туницкая В. Ф., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 3, 350—354

Методом термовысвечивания (ТВ) исследовано влияние условий возбуждения светом  $\lambda$  312, 366 и 436 мμ при -180° на заполнение уровней локализации фосфоров  $ZnS-Zn$ ,  $ZnS-Cu$ ,  $ZnS-(Cu, Co)$  и  $ZnS-Cu$  (прокаленного в  $H_2S$ ). Кривые ТВ снимались после возбуждения различной длительности. Для всех фосфоров максим. светосумма достигается при  $\lambda$  (возб.) 366 мμ. Соотношение между высотами пиков ТВ зависит от длительности возбуждения. У  $ZnS-Cu$  и  $ZnS-Cu, Co$  заполнение начинается с наиболее глубоких уровней, а у  $ZnS-Cu(H_2S)$  — с наиболее мелких, т. е. вероятность заполнения зависит как от глубины, так и от природы уровней. При термовысвечивании  $ZnS-Cu(H_2S)$  не наблюдается термич. переброса электронов с более мелких уровней на свободные более глубокие. Последовательность заполнения уровней сильно зависит также от  $\lambda$  (возб.), что приписано высвечивающему или тушащему действию возбуждающего света. Это подтверждается следующими опытами: 1) облучение фосфора  $ZnS-(Cu, Co)$ , возбужденного  $\lambda$  336 мμ, светом  $\lambda$  436 мμ сильно опустошает 2 мелкие группы уровней и слабее — третью, более глубокую; 2) в результате одновременного возбуждения  $\lambda$  366 мμ и тушения светом  $\lambda \sim 0,8$  мμ наблюдается сильное ослабление низкотемпературных пиков ТВ и слабое усиление высокотемпературного, т. е. наряду с опустошением уровней происходит частичный оптич. переброс электронов с более мелких на глубокие уровни. Спец. опытом показано, что свет  $\lambda \sim 0,8$  мμ сильнее опустошает мелкие уровни, чем глубокие. А. Хейнман

60015. Чувствительная реакция на  $Pb$  и внедрение  $Pb$  в  $ZnS$ . Швагер, Фишер (Ein empfindlicher Nachweis für Blei und der Einbau von Blei in Zinksulfid. Schwager E. A., Fischer A.), Z. Phys., 1957, 149, № 3, 347—352 (нем.).

Люминесцентно-чистый непрокаленный порошок  $ZnS$ , смоченный  $r$ -ром соли  $Pb$  с конц-ией  $\geq 5 \cdot 10^{-6}$  г  $Pb$  в 1 мл, обнаруживает характеристич. оранжево-желтую люминесценцию ( $\sim 5800$  Å) при возбуждении  $\lambda$  3650 Å. При помощи этого метода и с использованием меченых атомов установлено внедрение  $Pb$  в решетку  $ZnS$  в кол-ве  $\sim 10^{-5}$  атом  $Pb$  на 1 моль. Исследована роль  $Pb$  как плавя и активатора, создающего центры свечения двух типов и сообщающего  $ZnS$  способность к электрофотолюминесценции.

А. Хейнман  
60016. Изменение характеристики люминесценции  $ZnS$  после возбуждения ионами  $H_2^+$ . Часть II. Бертольд (Veränderung der Lumineszenz von  $ZnS$  nach Anregung durch  $H_2^+$ -Ionen. Teil II. Berthold Wolfgang), Vakuum-Technik, 1957, 6, № 5, 101—110 (нем.).

Исследовано влияние облучения ионами  $H_2^+$  с энергиями 1—15 кэв на характеристики люминесценции куб. и гексагон. фосфоров  $ZnS-Ag$ ,  $ZnS-Cu$  и  $ZnS-Mn$ . В случае  $ZnS-Mn$  выход свечения возрастает, во всех остальных случаях он падает, а время затухания свечения возрастает, что приписано образованию радиационных дефектов. Наименьшие нарушения создаются в гексагон.  $ZnS-Mn$ , наибольшие — в гексагон.  $ZnS-Ag$  (0,01%). Куб. фосфоры  $ZnS-Ag$  устойчивее гексагональных. В результате облучения ионами

$H_2$  фосфоров  $ZnS(Ag, Cu)$  и  $ZnS-Cu$  сильно возрастает интенсивность голубой полосы свечения относительно зеленой полосы. Характеристики облученных фосфоров частично восстанавливаются в результате последующего облучения электронами или УФ-лучами, что объяснено регенерацией радиационных нарушений. Часть I см. РЖХим, 1958, 16909. А. Хейнман 60017. О действии некоторых газов на люминесценцию рентгенизованных кристаллов щелочно-галогидных соединений. Кац М. Л., Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1956, 44, 131—135

Рентгенизованные кристаллы  $KCl$  с примесью  $O$ , в отличие от чистых кристаллов  $KCl$ , не дают полосы свечения при 270 мк, не обнаруживают термич. высвечивания в видимой области (несмотря на наличие нормальной  $F$ -полосы), не дают  $V$ -полос поглощения и обнаруживают примесные полосы поглощения и излучения, обусловленные кислородными соединениями хлора. Прогревание рентгенизованных кристаллов  $NaCl$  при 600—700° в  $N_2$ , на воздухе или в вакууме усиливает полосу свечения при 240 мк, что приписано увеличению конц-ии вакансий, необходимых для образования электронных и дырочных центров окраски. В кристаллах  $NaCl$  со стехиометрич. избытком  $Cl$ , введенным путем нагревания в атмосфере  $Cl_2$  при 600—700°, после рентгенизации наблюдается повышенная конц-ия  $V$ -центров и нормальная  $F$ -полоса; интенсивность УФ-полосы свечения при 240 мк не изменяется, а световая сумма термовысвечивания в видимой области возрастает пропорционально площади коротковолновых  $V$ -полос поглощения, т. е. конц-ии  $V$ -центров. Сделан вывод, что в рентгенизованных щелочногалогидных кристаллах, не содержащих посторонних примесей, роль активатора играют  $V$ -центры. УФ-полоса свечения приписана  $V_1$ -центрам, а коротко- и длинноволновые видимые полосы свечения — соответственно  $V_2$ - и  $V_3$ -центрам. А. Хейнман 60018. О фотолуминесценции бромистого таллия.

Высоцкий А. С., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 3, 387—388

В спектре поглощения тонких сублимированных слоев  $KBr$  обнаружены две дополнительные полосы при ~3750 и 4000 Å. Они значительно возрастают при засветке УФ-лучами. Кроме того, при сильных засветках появляется полоса при ~4200 Å, но люминесценция у препаратов с сильной полосой при ~4200 Å отсутствует. Бромирование засвеченных образцов ослабляет или даже уничтожает полосы дополнительного поглощения, которые поэтому приписаны избыточному металлич.  $Tl$  в решетке  $TlBr$ . Свечение сублимированных и плавленных слоев и порошков наблюдается при -160°. В спектре излучения всех образцов наблюдаются полосы при 5300 и 6400 Å. В результате засветки полоса 6400 Å усиливается, а 5300 Å ослабляется. При сильной засветке наблюдается тушение. Бромирование такого образца восстанавливает способность к свечению. Свечение приписано избыточным атомам  $Tl$ , играющим роль активатора. Тушение приписано концентрационному тушению вследствие образования групп из атомов  $Tl$  (РЖХим, 1956, 9151). А. Хейнман 60019. Окраска и люминесценция полевых шпатов.

Обратимое изменение флуоресценции ангидрита при отжиге. Пшибрам (Über Farbe und Lumineszenz der Feldspate mit einem Anhang: Über die durch Tempern reversible Fluoreszenz des Anhydrits. Przibram Karl), Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl., 1956, Abt. 2, 165, № 5—7, 281—311 (нем.)

Радиационное происхождение зеленой окраски амзонита (РЖХим, 1957, 231) подтверждается тем, что вычисленное на основании лабор. опытов время, не-

обходимое для окрашивания минерала в естественных условиях, равно  $50 \cdot 10^6$  лет, т. е. представляет весьма короткий геологич. период. Красно-коричневая окраска некоторых полевых шпатов из урансодержащего пегматита не обладает свойствами радиационной окраски. Большая часть полевых шпатов обладает зеленой флуоресценцией, которая на основании сравнения со спектрами синтетич. шпатов с примесями приписана  $Mn$  и в основном адсорбированной  $H_2O$ . Спектральное исследование подтверждает данные других авторов (Haberlandt H., Köhler A., Chem. Erde, 1940, 13, 363), что голубая флуоресценция некоторых полевых шпатов обусловлена примесями  $Eu$ . Зеленая флуоресценция всех полевых шпатов, а также ангидрита, волластонита и гипса ослабляется при сильной прокалке и снова восстанавливается, иногда до интенсивности, превышающей исходную, после нагревания (обратимая флуоресценция). При этом цвет свечения, особенно у ангидрита, после первой прокалки изменяется в оранжево-желтый, а после второй — снова в зеленый. Этот эффект обусловлен потерей и поглощением  $H_2O$ . А. Хейнман 60020. Фосфоры для цветного телевидения. Кассенс, Бриль (Phosphors for colour television. Kassen H. A., Bril A.), Acta electron., 1957—1958, 2, № 1—2, 143—152 (англ., рез. франц.)

Обзор. Библ. 18 назв.

60021. Приготовление электролюминесцирующих фосфоров. Вендель (Zur Präparation von Elektrolumineszenzphosphoren. Wendel Georg), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 206, № 1-2, 169—174 (нем.) Исследованы условия получения электрофосфоров (ЭФ) на основе  $ZnS$ . Наличие электролюминесценции (ЭЛ) устанавливалось на порешках, взвешенных в масле и помещенных в электрич. поле  $6 \cdot 10^4$  в/см частотой ~20 кГц. Установлено, что ЭФ могут быть получены как путем «холодной» хим. обработки поверхности фосфора (РЖХим, 1955, 28382), так и путем прокалки в присутствии  $O_2$ . Последний способ возможен в различных вариантах. Прокаливанием аморфного  $ZnS$  в отсутствие  $Cu$  на воздухе при 700—800° получен хороший ЭФ  $ZnS \cdot ZnO$ , который после обработки уксусной к-той или механич. измельчения обнаруживает ЭЛ, но сохраняет способность к фотолуминесценции. Фосфоры, полученные прокалкой  $ZnS$  в атмосфере  $N_2$  в присутствии  $CuCl$ ,  $Cu_2S$ ,  $PbCl$  или  $PbS$ , не обнаруживают ЭЛ. Последняя наблюдается при добавке  $CuO$ ,  $PbCO_3$  или  $ZnO$ . Действие  $CuO$  и  $PbCO_3$  объяснено их термич. диссоциацией с образованием  $O_2$ , который реагирует с  $ZnS$ . ЭФ с интенсивным синим свечением получены прокалкой смеси  $ZnS$  и  $ZnO$  при 1100—1200° в присутствии  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  атом  $Cu$  на 1 моль фосфора. Роль  $O_2$  заключается в образовании неглубоких (~0,5 эВ) донорных уровней, ионизация которых в слабых полях облегчается под влиянием контактных барьеров хим. происхождения или барьеров истощения типа Мотта — Шоттки. А. Хейнман 60022. Катодо-электролюминесцентные явления у цинк-сульфидных фосфоров. Гобрект, Гумлих, Нельковский, Лангер (Kathodo-Elektro-Lumineszenzerscheinungen bei Zinksulfid-Phosphoren. Gobrecht H., Gumlich H.-E., Nelkowski H., Langer D.), Z. Phys., 1957, 149, № 4, 504—514 (нем.)

Изучено влияние синусоидальных переменных полей (0—600 в, 50—20 000 Гц) на свечение двух  $ZnS$ -фосфоров, возбуждаемых катодными лучами: электролюминесцирующего (с примесью (в %):  $Cu 10^{-2}$ ,  $Al 0,8 \cdot 10^{-2}$ ) (I) и неэлектролюминесцирующего (содержащего  $Mn 1 \cdot 10^{-2}$ ) (II). У I свечение при совмещенном возбуждении полем и катодными лучами не



сколько слабее, чем сумма свечений, измеренных при их раздельных воздействиях. Это относительное ослабление возрастает при возрастании силы поля и частоты и уменьшается при усилении возбуждения потоком электронов. При совместном действии катодных лучей и поля на II красная полоса излучения усиливается пропорционально приложенной к препарату разности потенциалов, а голубая полоса излучения ослабляется.

А. Гольдман  
60023. Опустошенные барьеры в сульфиде цинка. Олфри, Тейлор (Exhaustion barriers in zinc sulphide. Alfrey G. F., Taylor K. N. R.), Helv. phys. acta, 1957, 30, № 2—3, 206—208 (англ.)

Путем изучения электролюминесценции ZnS и влияния электрич. поля на свечение ZnS под действием  $\alpha$ -частиц исследована природа опустошенного барьера возле металлич. контакта в кристалле ZnS. Установлено, что донорные состояния, опустошение которых ответственно за природу барьера, образуют единственный энергетич. уровень вблизи уровня Ферми, а не распределены по всей запрещенной зоне.

Ю. Уханов  
60024. Температурная зависимость электролюминесценции и термически возбуждаемой электролюминесценции в ZnS—Cu. Пате́к (Teplotní závislost elektroluminiscence a thermestimulované elektroluminiscence v ZnS—Cu. Pátek Karel), Ceskosl. časop. fys., 1957, 7, № 5, 526—532 (чешск.); Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 5, 584—591 (англ., рез. русск.)

60025. К теории F-центров. Ден Гын, Сухак ка мулли, Математика и физика, 1957, 1, № 4, 45—46 (кор.)  
60026. Теория экситонов в ионных кристаллах. Дыкман И. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 1, 65—67

Рассмотрены условия образования поляризующих экситонов. На основе предложенной ранее модели экситона в щелочногалогидных кристаллах (РЖХим, 1955, 11200) оценена эффективная масса  $M$  поляризующего экситона в таких кристаллах, т. е. когда эффективный радиус электрона и дырки меньше постоянной решетки и поляризацию кристалла нужно определять детальным расчетом. Найденно, что  $M$  в KCl и в NaCl равны соответственно  $1 \cdot 10^4$  и  $0,9 \cdot 10^4$  электронных масс.

А. Хейнман  
60027. Применение нового вариационного метода Фейнмана для определения энергии основного состояния экситона. Хакен (Application of Feynman's new variational procedure to the calculation of the ground state energy of excitons. Haken H.), Nuovo cimento, 1956, 4, № 6, 1608—1609 (англ.)

Вариационный метод Фейнмана (РЖФиз, 1957, 14161) применен к задаче экситона, рассматриваемого как электрон и положительно заряженная дырка, взаимодействующие друг с другом и с колебаниями решетки кристалла. Вместо введенной Фейнманом функции действия  $S_1$  и вычисления контурного интеграла автор пользуется пробным гамильтонианом  $H$ . Рассмотрены некоторые виды пробных гамильтонианов, пригодные для случая экситонов малого радиуса. При выбранных пробных гамильтонианах вычислена энергия основного состояния экситона, представленная в виде ряда. В частных случаях она совпадает со значениями, полученными ранее Мейером (РЖХим, 1957, 40456) и Дыкманом и Пекаром (Докл. АН СССР, 1952, 83, 825).

И. Дыкман  
60028. Диамагнитный эффект Зеемана и структура экситона в кристалле закиси меди. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 9, 1940—1943

Обнаруженное ранее (РЖХим, 1956, 64346; 1957, 43835) магнитное расщепление членов  $n = 3, 4, 5$  и 6

желтой серии экситона в  $\text{Cu}_2\text{O}$  обусловлено диамагнитным квадратичным эффектом Зеемана (ЭЗ). Так как магнитное расщепление  $\Delta v$  может быть равно нулю, т. е. линейный ЭЗ может отсутствовать только при условии, когда эффективные массы электрона  $m_e^*$  и дырки  $m_h^*$  равны, сделан вывод, что в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$  действительно существует экситон в виде квазиэлектрония с  $m_e^* = m_h^*$ . Примесные центры должны давать линейный ЭЗ. Сделан общий вывод, что водородоподобные серии узких линий в спектре поглощения  $\text{Cu}_2\text{O}$  обусловлены экситонами.

А. Хейнман  
60029. Диэлектрические свойства  $\text{PbTiO}_3$  и его твердых растворов при низкой температуре в сильном электрическом поле. Номура, Кобаяси (Dielectric properties of lead titanate and its solid solutions at low temperature under strong electric field. Nomura Shoichiro, Kobayashi Jinzo), J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, № 1, 114—115 (англ.)

60030. Электрические свойства окислов урана. Уиллардсон, Муди, Горинг (The electrical properties of uranium oxides. Willardson Robert K., Moody Jerry W., Goering Harvey L.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 1, 19—33 (англ.)

60031. Сверхпроводимость в системе Pd—Se. Маттайас, Геллер (Superconductivity in the Pd—Se system. Matthias B. T., Geller S.), Phys. and Chem. Solids, 1958, 4, № 4, 318—319 (англ.)

60032. Холл-эффект в сплавах титана с молибденом. Грум-Гржимайло Н. В., Громова В. Г., Ж. неорг. химии, 1957, 2, № 10, 2426—2428

Исследована зависимость постоянной Холла  $R$  от состава спеченных сплавов Mo—Ti. В непрерывной области твердых р-ров Ti и Mo установлено существование 3 хим. соединений:  $\text{Ti}_4\text{Mo}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Mo}$  и  $\text{TiMo}_4$ . Получена формула для параметра решетки твердых р-ров Ti—Mo:  $a = 3,1400 + 0,137 c_{\text{Ti}} + 1,00 c_{\text{Ti}^{\text{cMo}}} - 0,967 c_{\text{Ti}^{\text{cMo}}} - 0,32 c_{\text{Ti}^{\text{cMo}}}$ , где  $c_{\text{Ti}}$  и  $c_{\text{Mo}}$  — атомные концентрации Ti и Mo.

А. Хейнман  
60033. Двойной гистерезис в монокристаллах  $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ . Кросс (Electric double hysteresis in  $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$  single crystals. Cross L. E.), Nature, 1958, 181, № 4603, 178—179 (англ.)

60034. Воднорастворимые пьезоэлектрические монокристаллы. Фуруя Наооми, Дэиси котэ, Electronician, 1958, 7, № 1, 40—48 (японск.)

60035. Изменение проводимости KBr в сильных полях в области температур 300—450°. Писаренко В. Ф. Докл. АН СССР, 1957, 115, № 5, 898—900

Показано, что в сильных полях (1000—10 000 в/см) проводимость нагретых до 300—450° неокрашенных монокристаллич. образцов KBr увеличивается в 100—1000 раз, а энергия активации проводимости падает с 3 до  $\sim 0,6$  эв. Быстро охлажденный затем до комн. темп образец обладает фотопроводимостью, его интегральная фоточувствительность ( $\Phi$ ) сравнима с  $\Phi$  рентгенизированных образцов с концентр. F-центров  $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$ , но спектральная область  $\Phi$  значительно шире. Спектр поглощения объема кристалла не изменяется. При охлаждении образца до  $-183^\circ$  фотопроводимость его исчезает. Отжиг при 400—500° ведет к переходу образцов в нормальное состояние.

А. Чемоданов  
60036. Фотоэлектронная эмиссия из валентной зоны некоторых галогенидов щелочных металлов. Тафт, Филипп (Photoelectric emission from the valence band of some alkali halides. Taft E. A., Philipp H. R.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 1—2, 1—6 (англ.)

В спектральной области 2—11,5 эв при 300°K исследована фотоэлектронная эмиссия ( $\Phi$ ) из валентной

зоны напыленных слоев ряда галогенидов щел. металлов. Квантовый выход ФЭ резко возрастает при некотором пороговом значении  $\epsilon$  энергии кванта, достигая при более высоких энергиях одинаковой для всех солей предельной величины  $\sim 0,1$  фотозлектрона на 1 ф. Для тех же слоев в области 5–7 эв сняты спектры отражения и поглощения при 80 и 300° К и определены положения края собственного поглощения  $\epsilon'$ . Разности  $\epsilon - \epsilon'$  равны средству кристаллов к электрону (в эв): для CsJ 0,1; RbJ 1,2; KJ 1,1; NaJ 1,5; LiJ 1,4; KCl 0,2. В присутствии F-центров выход ФЭ при малых энергиях квантов сильно возрастает, но предельное значение выхода не изменяется.

А. Хейнман

**60037.** Влияние кислорода на работу выхода электрона из окиси меди. Ляшенко В. И., Степко И. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 8, 1825–1829 (рез. англ.)

Исследовано влияние  $O_2$  на работу выхода электрона  $\phi$  и проводимость  $\sigma$  слоев CuO толщиной  $\sim 1 \mu$  при 20–190°. В момент впуска  $O_2$   $\phi$  и  $\sigma$  резко падают, а затем возрастают со временем тем скорее, чем выше т-ра. Аналогичные результаты получены для слоев  $Cu_2O$ . Авторы считают, что резкое снижение  $\phi$  и  $\sigma$  в момент впуска  $O_2$  вызвано адсорбцией кислорода, а медленное возрастание этих величин — с активированной хим. адсорбцией.

А. Хейнман

**60038.** Подвижность электронов в AgCl. Браун, Дарт (Electron mobility in AgCl. Brown Frederick C., Dart Francis E.), Phys. Rev., 1957, 108, № 2, 281–284 (англ.)

Монокристаллы AgCl, полученные по методам Бриджмена и Киропулоса, подвергались действию импульсов света длительностью 25 мкс/сек при напряжении поля ( $V$ ) в несколько тысяч в/см. Т-ра изменялась от 4° К до комнатной. Сигналы фотопроводимости усиливались и подавались на осциллограф. По осциллограммам находилось время нарастания фотопроводимости. Из зависимости этого времени от  $V^{-1}$  определена подвижность электронов ( $\mu$ ). С увеличением т-ры от 4° К подвижность вначале увеличивается, достигает максимума, а затем падает. Для монокристаллов, изготовленных по методу Бриджмена, максимум достигается при 80° К ( $\mu = 250 \text{ см}^2/\text{всек}$ ), а для изготовленных по методу Киропулоса при 55° К ( $\mu = 480 \text{ см}^2/\text{всек}$ ). Температурная зависимость подвижности удовлетворяет ур-нию  $1/\mu = 1/30 \times \exp(280/T) - 1 + 1/10,5 T$ . Первый член определяется рассеянием электронов оптич. колебаниями решетки. Второй член определяется рассеянием электронов на примесях и неоднородностях. С помощью полярной теории из температурной зависимости подвижности при высоких т-рах находят эффективную массу электрона в полосе проводимости  $m = 0,215 m_e$  и эффективная масса полярона  $m^* = 0,28 m_e$ , где  $m_e$  — масса свободного электрона.

П. Мейклар

**60039.** Энергия активации фотопроводимости некоторых ароматических углеводородов. Коммандер, Коринек, Шнейдер (The activation energies of photoconduction for some aromatic hydrocarbons. Kommandeur J., Korinek G. J., Schneider W. G.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 9, 998–1001 (англ.)

При 210–300° К измерена фотопроводимость  $\sigma_f$  ряда монокристаллич. и сублимированных ароматич. углеводородов при освещении УФ-лучами, не вызывающими внешнего фотоэффекта. Найдено, что  $\sigma_f$  экспоненциально зависит от т-ры. Энергия активации фотопроводимости  $E$  (в эв) равна: для нафталина 1,8; стильбена 1,9; дифенила 2,0; терфенила 2,4;  $\beta$ -метилантрацена 3,9; антрацена 4,1; азулена 5,6; пи-

рена 8,1. За исключением азулена,  $E$  увеличивается с размером ароматич. молекул, что, по мнению авторов, указывает на некоторую корреляцию между  $E$  и электронными свойствами молекул (напр., поляризуемостью). Авторы считают, что наличие энергии активации связано с существованием мелких уровней захвата или низких потенциальных барьеров, препятствующих движению носителей заряда. Эти барьеры могут возникать в результате поляризации молекул решетки носителями.

А. Хейнман

**60040.** Влияние газов на электропроводность метиленового голубого в твердом состоянии. Варта-нян А. Т., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 8, 1782–1801 (рез. англ.)

Исследована электропроводность  $\sigma$  тонких слоев метиленового голубого (I) и тионина (II), полученных осаждением из спирт. р-ра. Уд.  $\sigma$  I равен  $\sim 10^{-8} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . В вакууме вольтамперные характеристики I линейны. Зависимость  $\sigma$  от т-ры в интервале от  $-50$  до  $100^\circ$  описывается ф-лой  $\sigma = \sigma_0 \times \exp(-E/2kT)$ , где  $E = 1,05 \text{ эв}$  для I и  $1,1 \text{ эв}$  для II. В атмосфере сухих  $O_2$  или  $N_2O_3$  при  $100^\circ$   $\sigma$  I сильно уменьшается, а  $E$  возрастает до 1,22 и 1,33 эв соответственно. Откачка  $O_2$  при  $100^\circ$  почти восстанавливает исходную  $\sigma$ , что, по мнению автора, указывает на образование непрочного соединения I с  $O_2$  типа межмолекулярной ассоциации. В атмосфере  $H_2$   $\sigma$  I растет, а  $E$  падает до 0,92 эв. В атмосфере  $H_2S + H_2O$  при 20–100° I превращается в бесцветное соединение со свойствами лейкооснования, для которого  $E = 0,84 \text{ эв}$ , а зависимость  $\sigma$  I от времени представляет собой кривую с минимумом и максимумом. На воздухе бесцветное соединение окрашивается, и  $E$  приближается к значению для I. Сделан вывод, что I — примесный полупроводник или полупроводник со смешанной проводимостью.

А. Хейнман

**60041.** О влиянии водорода на поверхностную проводимость кристаллов ZnO. Хейланд (Zum Einfluß von Wasserstoff auf die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen. Heiland G.), Z. Phys., 1957, 148, № 1, 15–27 (нем.)

Монокристаллы ZnO, выращенные из газовой фазы и прогретые в вакууме, обладают нормальной объемной проводимостью  $\sigma$ , экспоненциально падающей с уменьшением т-ры. Обработка в  $H_2$  при давл.  $10^{-2}$ – $2 \text{ мм рт. ст.}$  и т-рах 90–530° К не влияет на  $\sigma$  в интервале 60–300° К. Обработка в атомарном H при 86° К за несколько секунд резко повышает  $\sigma$  вследствие образования поверхностного слоя с высокой  $\sigma$ , не зависящей от т-ры при 60–200° К. Слой с высокой  $\sigma$  нестабилен, быстро разрушается в вакууме при 500–600° К или в  $O_2$  при 300° К и снова образуется только после новой обработки в атомарном H. Повышение  $\sigma$  позволяет использовать монокристалл ZnO для обнаружения атомарного H. В поверхностном слое с высокой  $\sigma$  конц-ция доноров  $> 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . При воздействии мол.  $H_2$  при 800° К и 5 ат образуется более устойчивый поверхностный слой с высокой  $\sigma$ , тоже исчезающий при воздействии  $O_2$  (вследствие связывания электронов проводимости адсорбированным  $O_2$ ), но восстанавливающийся после нагревания в вакууме (десорбции  $O_2$ ) без дополнительного воздействия атомов H. Донорами в этом слое, по-видимому, являются избыточные атомы Zn, образующиеся при глубоком восстановлении поверхности ZnO. Рассмотрены возможные механизмы появления  $\sigma$  при воздействии атомарного и мол. водорода.

А. Хейнман

**60042.** Термоэлектрические свойства твердых парцелированных систем. Закис никеля. Паррава-но, Доменикали (Thermoelectric behavior of solid particulate systems. Nickel oxide. Parravano

G., Dom  
№ 2, 359  
Показано  
сокодиспе  
~ 1,41 м<sup>2</sup>/  
вом вакуу  
газов в  
~ 4 · 10<sup>-1</sup>  
ции H<sub>2</sub> и  
Q NiO (по  
хемосорбц  
Q NiO уме  
налич. усл  
дали анализ  
изменяется  
ных явлен  
хемосорбц  
действи  
электрона  
твердого т  
личных та  
ной слоя  
щипной) те  
Поскольку  
распредел  
можно зад  
зависимос  
газов и эл  
го тела. I  
хемосорбц  
сделать и  
р-ции окис  
ными кин  
**60043.** В  
рекомби  
Gasatmo  
German  
1957, 12  
Для оп  
нации  $v_s$   
става газ  
носителей  
образов  
сителей т  
мой свет  
поочеред  
 $O_2 + O_3$   
p-Ge  $v_s$  д  
влажном  
меньше,  
этих газ  
приводит  
найденн  
ный  $N_2$   
тельству  
ые резу  
верности  
(РНКХим,  
ронов и  
W. Т., Р  
результат

60044.

Фили  
german  
699–70  
60045.  
форов.  
schafte  
wiss.  
Обзор.



G., Domenicali C. A.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 359—366 (англ.)

Показано, что термо-э. д. с. ( $Q$ ) спрессованного высокодисперсного порошка  $NiO$  (с уд. поверхностью  $\sim 141 \text{ м}^2/\text{г}$ ), предварительно обезгаженного в высоком вакууме, изменяется при адсорбции различных газов в статич. условиях, при начальных давл.  $\sim 4 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст. и  $t$ -рах  $60-220^\circ$ . При хемосорбции  $H_2$  и  $CO$  (действующих как доноры электронов)  $Q$   $NiO$  (полупроводника  $p$ -типа) увеличивается, а при хемосорбции  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$  (акцепторы электронов)  $Q$   $NiO$  уменьшается. Ряд опытов, проведенных в динамич. условиях в различных смесях  $O_2$  и  $H_2$  с  $He$ , дали аналогичные результаты. В атмосфере  $He$   $Q$  не изменяется. Авторы дают теоретич. анализ описанных явлений, полагая, что изменения  $Q$  ( $\Delta Q$ ) при хемосорбции связаны с происходящими при взаимодействии твердого тела с газом процессами обмена электронами между молекулами газа и поверхностью твердого тела. Показано, что  $\Delta Q$  при хемосорбции различных газов зависят от соотношения между толщиной слоя объемного заряда у поверхности  $\delta$  и «толщиной» температурного градиента  $\omega$  в твердом теле. Поскольку  $\omega$  и  $\delta$  зависят от размеров частиц и от распределения частиц твердого тела по размерам, их можно задать так, чтобы получить непосредственную зависимость между  $\Delta Q$  при хемосорбции различных газов и электронным состоянием поверхности твердого тела. Показано, что измеренные значения  $\Delta Q$  при хемосорбции кислорода и водорода на  $NiO$  позволяют сделать выводы относительно протекания катализ. р-ции окисления  $H_2$ , согласующиеся с непосредственными кинетич. данными.

A. Хейнман  
60043. Влияние газовой среды на поверхностную рекомбинацию в германии. Адам (Der Einfluß der Gasatmosphäre auf die Oberflächenrekombination bei Germanium. Adam Günter), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 7, 574—582 (нем.)

Для определения скорости поверхностной рекомбинации  $v_s$  в образцах  $n$ - и  $p$ -Ge в зависимости от состава газовой среды измерена одномерная диффузия носителей тока в плоскопараллельных пластинках образцов при постоянной генерации избыточных носителей тока на одной стороне пластинки, облучаемой светом. Пластинки образцов в ходе измерений поочередно выдерживались по 20 мин. в токе сухого  $O_2$ , влажного  $O_2$ , влажного  $N_2$ , сухого  $O_2$ , смеси  $O_2 + O_3$  и, наконец, влажного  $N_2$ . Как у  $n$ -, так и у  $p$ -Ge  $v_s$  достигает миним. значений в  $O_2 + O_3$  и во влажном  $N_2$ , причем у  $p$ -Ge  $v_s$  в  $O_2 + O_3$  значительно меньше, чем во влажном  $N_2$ , а у  $n$ -Ge значения  $v_s$  в этих газах близки. Замена влажного  $N_2$  на сухой  $N_2$  приводит к медленному возрастанию  $v_s$  до значений, найденных в  $O_2$ . При замене смеси  $O_2 + O_3$  на влажный  $N_2$   $v_s$  проходит через резкий максимум, свидетельствующий о перезарядке поверхности. Полученные результаты обсуждаются исходя из модели поверхности Ge, предложенной Братеном и Бардиным (РЖХим, 1955, 36793), и теории рекомбинации электронов и дырок Шокли—Рида (Shockley W., Read W. T., Phys. Rev., 1952, 87, 835) и сопоставляются с результатами, полученными методом светового зонда.

M. Сахаров

60044. Новые электрооптические свойства германия. Филинский (Nowe elektroptyczne własności germanu. Filiński I.), Postępy fiz., 1957, 8, № 6, 699—701 (польск.)

60045. Фотоэлектрические свойства кристаллофосфоров. Мейер (Über die photoelektrischen Eigenschaften von Leuchtphosphoren. Meier Hans), Z. wiss. Photogr., 1957, 51, № 7—12, 208—244 (нем.)  
Обзор. Библ. 212 назв.

A. Хейнман

60046. Магнитные и электрические свойства окиси ванадия. Тэраниси, Тарама (Magnetic and electric properties of vanadium trioxide. Teranishi S., Tarama K.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1217—1218 (англ.)

По мнению авторов, данные (Foëx G., Wucher J., C. r. Acad. Sci., 1949, 229, 882) неточны, ввиду того что исследованные образцы не были достаточно чистыми. В связи с сомнениями по поводу точности прежних данных проведено исследование полученной восстановлением  $V_2O_5$  и  $NH_4VO_3$  серии образцов с общей ф-лой  $V_2O_{3-\delta}$ , где  $\delta$  — малое отклонение от стехиометрич. состава. Рентгенографич. анализ показал отсутствие в образцах других фаз, кроме  $V_2O_3$ . Магнитная восприимчивость измерялась методом Фарадея; измерения проводились в области  $t$ -р  $0-600^\circ$  в магнитных полях напряженностью 2000—6000 гс. Найдено, что восприимчивость не зависит от величины магнитного поля, однако она существенно зависит от величины  $\delta$ . В области  $t$ -ры Неэля  $T_N$  почти у всех образцов наблюдается аномальный ход восприимчивости, при этом значение  $T_N$  тем выше, чем ниже значение  $\delta$ . Для образца с почти стехиометрич. составом  $\mu$  (эфф.) =  $2,73 \mu_B$ . Проведены также измерения электросопротивления и термо-э. д. с. в той же области  $t$ -р. В области  $T_N$  кривые температурной зависимости электросопротивления также обнаруживают аномальный ход. Исследование влияния адсорбции водорода на электросопротивление показало, что в парамагнитной области сопротивление возрастает с увеличением адсорбции, а в антиферромагнитной области, наоборот, с ростом адсорбции оно убывает. Адсорбция водорода осуществляется значительно легче, если  $V_2O_3$  находится в парамагнитном, а не в антиферромагнитном состоянии.

A. Пахомов

60047. Выращивание монокристаллов гексагонального селена. Козырев П. Т., Ж. техн. физ., 1958, 28, № 3, 500—505

Описаны 2 способа выращивания монокристаллов Se — из парообразной фазы и из расплава. В обоих методах основной трудностью выращивания монокристаллов является медленность упаковки молекул Se в решетку. Получены монокристаллы размерами  $\sim 15 \times 7 \times 6$  мм. Сделан анализ предыдущих результатов (РЖХим, 1956, 216) по выращиванию монокристаллов Se под давлением. Показано, что скорость роста монокристаллов под давлением в  $\sim 10^3$  раз выше, чем при обычных условиях. На основании этого делается вывод о возможности применения зонной очистки Se под давлением. Высказаны соображения относительно механизма кристаллизации Se. Предполагается, что основной причиной медленности упаковки молекул Se в решетку является замкнутая цепочечная структура молекул аморфного Se. Для того чтобы данная молекула могла упаковаться в кристалл, она должна превратиться в линейную, т. е. замкнутая цепочка-молекула должна быть разорвана тепловым движением. Этот процесс связан с работой активации, поэтому число молекул, способных непосредственно упаковаться в кристалл, мало по сравнению с числом молекул в расплаве. При воздействии на расплав гидростатич. давления работа активации уменьшается и, следовательно, скорость образования кристаллич. фазы увеличивается.

Резюме автора

60048. Получение монокристаллов  $BaTiO_3$  в атмосфере светильного газа. Кавабэ, Савада (Preparation of  $BaTiO_3$  single crystals in coal gas atmosphere. Kawabe Kazuo, Sawada Shozo), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 2, 248 (англ.)

Смесь стехиометрич. состава  $TiO_2$  с  $BaCO_3$  высокой чистоты при мол. отношении смеси к флюсу ( $Na_2CO_3$ )

от 1 до 4 выдерживалась в Ni-тигле в печи при 1200° в токе светильного газа (H<sub>2</sub> 30, N<sub>2</sub> 30, CH<sub>4</sub> 20, CO 15 и остальное 5%) несколько часов, затем охлаждалась со скоростью 25° в час до 1050°, выдерживалась 12 час. и вновь охлаждалась до 900° со скоростью 20° в час. При 900° расплав засасывается насосом в Ni-трубку с последующим медленным охлаждением до комнатной т-ры. Отделение кристаллов BaTiO<sub>3</sub> от флюса производится в горячей воде. Таким образом получены тетрагон. кристаллы с ребром до 1 см и толщиной 20—30 м с т-рой Кюри 118°. При использовании в качестве флюса KF таким образом были получены несколько крупных кристаллов темной окраски, которые после выдержки на воздухе при 1000° в течение 30—40 час. принимают светло-коричневую окраску и имеют т-ру Кюри 122°.

К. Розин  
60049. Рост «усов» в твердой фазе. Франке (Growth of whiskers in the solid phase. Franks J.), Acta metallurgica, 1958, 6, № 2, 103—109 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследовались закономерности процесса ускоренного выращивания «усов» (У) под давлением по методу Фишера. Стальная пластинка толщиной 0,3 мм электролитически покрывалась слоем Sn толщиной 5 м и затем зажималась между двумя жесткими стальными пластинками. Край полученного таким образом образца шлифовался и полировался. Под действием давления, приложенного к стальным пластинкам, на полированных краях Sn-слоя происходил ускоренный рост У. Повышение т-ры значительно ускоряет рост У (до 5 мм при 215°) и дает большую их длину. В атмосфере O<sub>2</sub> У растут толще и длиннее при 215°, чем при комнатной т-ре. При удалении У с поверхности их рост начинается снова в прежних местах, что указывает на наличие фиксированных источников роста У. В ряде случаев после удаления У источники их роста остаются некоторое время неактивными. При истощении первоначальных источников интенсивность роста У можно быстро восстановить, сошлифовав тонкий поверхностный слой металла. Плотность У (кол-во на единицу площади) с увеличением толщины снимаемого слоя сначала резко возрастает, но на глубине более 20 м достигает значения, соответствующего свежеприготовленному образцу. У являются кристаллами с высоким совершенством структуры. Диаметр У лежит в пределах 0,05—5 м. У обычно состоят из нескольких параллельных волокон, форма их поперечного сечения различна. Предполагается, что У вырастают в месте действия дислокационных источников Франка-Рида и с точки зрения геометрии являются призмами с поперечным сечением, очерченным одной из внутренних петель дислокаций. Рост У по направлению, перпендикулярному к поверхности, происходит за счет облегчения диффузии атомов в области источников Франка-Рида.

В. Г.  
60050. Новые данные по растворению кристаллов алмаза. Кухаренко А. А., Титова В. М., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 215, 108—134

Кристаллы алмаза в форме октаэдра и додекаэдра подвергались нагреванию при 550—850° на воздухе и растворению при этих т-рах в расплавах NaOH, KOH и дунита. Полученные результаты указывают на неустойчивость октаэдрич. формы, которая в пределе стремится к округлому ромбододекаэдру (стадия перехода: октаэдр — округлый тригонтриоктаэдр — округлый ромбододекаэдр). Наиболее устойчивая форма — додекаэдр. В процессе растворения получен ряд скульптур, присущих природным алмазам.

Э. Арутюнян

60051. О влиянии исходных веществ на кристаллические формы, возникающие при термическом разло-

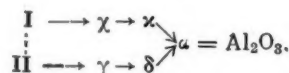
жении или превращениях гидроокиси алюминия.

I. Кристаллические формы, образующиеся при термическом разложении γ-гидроокиси алюминия.

II. Влияние исходных веществ на процесс разложения γ-гидроокиси.

Гинзберг, Хюттиг, Штрук-Лихтенберг (Über den Einfluß des Ausgangsmaterials auf die beim thermischen Abbau bzw. Umbau von Aluminiumhydroxyden entstehenden kristallinen Formen. I. Die kristallinen Formen des thermischen Abbaues der γ-Aluminiumhydroxyde. II. Einfluß des Ausgangsmaterials auf den Verlauf des Abbaues der γ-Hydroxyde. Ginsberg Hans, Hütting Werner, Strunk-Lichtenberg Gustl), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 293, № 1-2, 33—46; № 3-4, 204—213 (нем.)

I. Термическое разложение γ-гидроокиси Al (γ-Al(OH)<sub>3</sub>) (I) — гидратгилит, γ-AlO(OH) (II) — гелит изучено оптически электронно-микроскопически и рентгенографически. Разложение I и II идет по схеме:



Гидроокись I в тех случаях, когда она получается по методу Байера всегда содержит примесь II. Нагревание суспензии I в воде, в р-рах NaOH или KOH при 160—200° под давлением может быть получен II. На процесс термич. разложения и устойчивость промежуточных кристаллич. форм влияют уже небольшие примеси посторонних ионов (K, Na), внедряющихся в слоистую решетку гидроокиси Al. При охлаждении всегда происходит частичная гидратация продуктов распада (кроме α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); и т-ры образования отдельных форм, установленные рентгеновской при высоких т-рах, и закаленных образцов, не совпадают.

II. Авторы считают, что из кристаллич. форм, образующихся при термич. разложении I, самостоятельными кристаллографич. модификациями являются I, II, η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ранее обозначавшаяся γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Остальные кристаллич. формы могут рассматриваться как промежуточные между названными с большей (κ, δ) или меньшей (γ, χ) степенью упорядоченности структурных элементов, присущих самостоятельным формам. Присутствие посторонних ионов оказывает особенно большое влияние на устойчивость I, χ-, γ-, κ-, δ-форм.

Л. Ковба

60052. О включении метиленового голубого в кристаллы азотнокислого свинца. Близнаков Г. М., Киркова Е. Н., Ж. неорганической химии, 1958, 3, № 2, 517—525

Исследованы закономерности включения метиленового голубого (I) в кристаллы Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II) при кристаллизации в пробирках при охлаждении пересыщ. относительно II р-ров с различным содержанием в них I. Изучено при различных т-рах и пересыщении влияние конц-ии I в р-ре на включение его в кристаллы II. Показано, что с увеличением конц-ии I в р-ре от 0 до 0,03% (по объему) объемная конц-ия его в кристаллах II при всех условиях возрастает, стремясь к одному и тому же предельному значению ~ 0,4%. Установлено, что с повышением т-ры кристаллизации кол-во включенного в кристаллы I уменьшается, что хорошо согласуется с предположениями автора об адсорбционном характере встраивания I в процессе кристаллизации II. Изучено при конц-ии I в р-ре 0,008% и т-ре 25° влияние пересыщения и перемешивания. Показано, что с увеличением пересыщения [(C' - C<sub>0</sub>)/C<sub>0</sub>] от 0,2 до 1,2 кол-во включенного I резко снижается. Влияние перемешивания различно для малых и больших пересыщений. В первом случае



## ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор А. Б. Алмазов

кол-во I, включенного в кристаллы II, при перемещении увеличивается, во втором — уменьшается, что также является подтверждением адсорбционного захвата I кристаллами II.

Е. Славнова

60053. Отношения симметрии на поверхности контакта при эпитаксии. Феррони, Кокки (Relazioni di simmetria all'interfaccia nella epitassia. Ferroni Enzo, Cocchi Marco), Atti Accad. naz. Lincei. Mem. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1958, Sez. 2, 5, № 4, 117 — pp. 115—148 (итал.)

Путем рассмотрения свыше 1000 случаев эпитаксии (3) подтверждено предположение (РЖХим, 1958, 13667) о независимости вероятности образования Э от соотношения параметров решетки обеих ее компонентов. Доказывается, что при образовании Э наблюдается такое расположение кристаллов у поверхности контакта, что проекции ионов на эту поверхность характеризуются максим. двумерной симметрией. Предлагается классификация всех изученных случаев Э (12 групп) в зависимости от соотношений плоскостной симметрии у кристаллов обеих компонентов Э вблизи поверхности контакта.

Б. Каплан

60054. Выделение  $Ni_3Al$  из твердых растворов никеля в виде разделенных на восемь частей кубиков. Уэстбрук (Precipitation of  $Ni_3Al$  from nickel solid solution as octogonally diced cubes. Westbrook J. H.), Z. Kristallogr., 1958, 110, № 1, 21—29 (англ.; рез. нем.)

Обнаружено изменение формы осадков  $Ni_3Al$  из различных тройных сплавов Ni при изменении состава и условий обжига. Обсуждается особенно простая симметричная форма в виде разделенных на 8 частей кубов.

Резюме автора

60055. О механическом двойниковании гематита. Юрк Ю. Ю., Шниюков Е. Ф., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1958, 87, № 1, 108—112

Изучались полисинтетич. двойники гематита из Кривоного Рога, ориентированные преимущественно косо по отношению к удлинению зерен. Двойникование наблюдается иногда в двух направлениях, системы эти разновременны. Плоскость двойникования предположительно (1011). Образование двойников проходило, по видимому, при тектонич. подвижках в условиях повышенной т-ры.

Э. Арутюнян

60056 К. Руководство по межплоскостным расстояниям и структурам металлов и сплавов. Пирсон (A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys. Pearson W. B. London-New York-Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1958, x, 1044 pp., ill., & 12,5) (англ.)

60057 Д. Исследования в области химии полупроводников. Горюнова Н. А. Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т общ. и неорг. химии АН СССР, Л. 1958

60058 Д. Диэлектрические потери в щелочно-галогидных кристаллах. Мационашвили Б. Н. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Физ. ин-т АН СССР, М. 1958

См. также: Рентгеногр. исслед. 61686. Электронogr. исслед. 59858, 59859, 60472. Фазовые превращения, полиморфизм 59905, 60153, 60183, 60189, 60190, 60197, 61644. Термодинамика 60121, 60123, 60133, 60137, 60151. Магнитные св-ва 59923, 59926. Спектры и др. оптич. св-ва 59882, 59900, 59919, 60077, 60081, 600195, 60277; 23412Бх. Кристаллохимия 60080, 60191. Природа хим. связи 59945. Приборы и оборудование 60759—60761. Др. вопр.: Бонаттит — новый минерал 60467; долоресит — новый минерал 60468.

60059. Расчет времени колебательной релаксации в газообразной двуокиси серы. Диккенс, Линнетт (Calculation of vibrational relaxation times in gaseous sulphur dioxide. Dickens P. G., Linnett J. W.), Proc. Roy. Soc., 1957, A243, № 1232, 84—93 (англ.)

Расчет основывается на известной теории (РЖХим, 1957, 65515) при следующих предположениях: 1) перераспределение энергии между вращательными и колебательными степенями свободы или между различными нормальными колебаниями происходит только во время столкновения, 2) колебания молекул считаются гармоническими, 3) вращение рассматривается как внешняя степень свободы, не имеющая связанного с ней времени релаксации, 4) влияние тройных столкновений и радиации пренебрежимо мало. Вычисление проводится следующими этапами: 1) расчет вероятностей переходов для отдельных процессов возбуждения и деактивации отдельных нормальных колебаний, 2) объединение полученных вероятностей переходов в ур-ния для температурной релаксации и решение этих ур-ний с выражением окончательных результатов в акустич. терминах, 3) расчет изменения эффективной теплоемкости с частотой с целью сравнения с экспериментом. Для  $CS_2$  при  $373^\circ K$  получено в согласии с литературными эксперим. данными 2 времени релаксации. Обсуждаются релаксационные свойства некоторых других в-в.

В. Цукерман

60060. Уравнение состояния газа упругих сфер. Темперли (The equation of state of a gas of elastic spheres. Temperley H. N. V.), Proc. Phys. Soc., 1958, 71, № 2, 238—246 (англ.)

Рассматривается модель неидеального газа, функция Майера  $f_{12} = \exp(-\varepsilon_{12}/kT) - 1$  которого представима в виде:  $f_{12} = A \exp(-r_{12}^2/a^2)$ , где  $r_{12}$  — расстояние между парой молекул. Такая модель в некотором смысле эквивалентна модели упругих сфер. Показано, что вирialное разложение аналитично для всех положительных V. Непосредственный переход от рассматриваемой модели к модели жестких сфер невозможен.

В. Цукерман

60061. Уравнения состояния и термодинамические свойства сжатых газов. III. Термодинамические свойства. Сорель (Les équations d'état et les propriétés thermodynamiques des gaz comprimés. III. Les propriétés thermodynamiques. Saurel J.), Génie chim., 1958, 79, № 2, 44—51 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзор. Часть I и II см. РЖХим, 1958, 45834.

60062. Влияние растворения ртути при определении уравнения состояния сжатых газов методом внутреннего нагрева (метод Сореля). Бержон (Effet de la dissolution du mercure sur les mesures d'équation d'état des gaz comprimés par la méthode du chauffage interne (méthode Saurel). Bergeon R.), J. rech. Centre ant. rech. scient., 1956, № 36, 371—373 (франц.)

При определении ур-ния состояния сжатых газов методом Сореля (РЖХим, 1957, 41578) газы частично растворяют ртуть, находящуюся в непосредственном соприкосновении с ними. Рассчитана поправка, которую следует вносить в ур-ние состояния из-за эффекта растворения ртути. Показано, что для азота относительная поправка давления ( $\Delta p/p$ ) составляет величину порядка  $10^{-4}$  для плотности газа, не превышающей  $5 \text{ моль/л.}$

Ю. Третьяков

60063. Обобщенное уравнение состояния газов и жидкостей. Хершфелдер, Бьюлер, Мак-Ги,

Саттон (Generalized equation of state for gases and liquids. Hirschfelder J. O., Buehler R. J., McGee H. A., Jr, Sutton J. R.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 1, 375—385 (англ.)

Условно разделив область существования в-ва на 3 области, характеризуемые приведенной плотностью  $\rho$  и приведенной т-рой  $t$  (I область: газ,  $\rho \leq 1$ ,  $t \leq 1$ ; II область: газ большой плотности,  $\rho \geq 1$ ,  $t \geq 1$ ; III область: жидкость,  $\rho \geq 1$ ,  $t \leq 1$ ), авторы предложили ур-ния состояния, выведенные при использовании принципа соответственных состояний, для каждой из этих областей. Ур-ния удобны для вычислений на скоростных счетных машинах. Даны схемы расчета давления  $P$  для данных значений объема  $V$  и т-ры  $T$ .

Л. Антипин

60064. Экспериментальное исследование зависимости  $p-v-t$  газообразного и жидкого метана. Павлович Н. В., Тимрот Д. Л., Теплоэнергетика, 1958, № 4, 69—75

Описан новый метод исследования зависимости  $p-v-t$  газов и жидкостей в области низких и умеренных т-р и в широком диапазоне давлений. Метод основан на тензиметрич. взвешивании. Результаты измерения зависимости  $p-v-t$  для чистого метана в интервале т-р от +60 до -170° и давл. 10—200 кг/см<sup>2</sup> представлены графиками и таблицами. В. Цукерман

60065. Перенос энергии и импульса в плотной жидкости, состоящей из сфер с шероховатой поверхностью. Валло (Transport of energy and momentum in a dense fluid of rough spheres. Valleau J. P.), Molec. Phys., 1958, 1, № 1, 63—67 (англ.; рез. франц. нем.)

Считается, что молекулы жидкости представляют собой твердые шарики с шероховатой поверхностью. Предполагается, что бинарная функция распределения распадается на множители, один из которых описывает пространственное распределение, а два других — болцмановское распределение трансляционных и угловых скоростей. В этой модели макроскопич. момент движущейся жидкости может передаваться индивидуальным молекулам, начинающим вращаться в результате такой передачи. Показано, что скорость такого переноса момента связана с антисимметрич. компонентами тензора давлений и, таким образом, с коэф. «вращательной вязкости», аналогичными коэф. сдвиговой вязкости, связанным с симметрич. компонентами тензора. Теплопроводность в рассматриваемой модели в 2 раза выше, чем в модели гладких сфер (РЖХим, 1957, 68296), а вязкость зависит от момента инерции сфер.

В. Цукерман

60066. О некоторых термодинамических и механических свойствах жидкости. Кудрявцев Б. Б. В сб.: Применение ультразвука к исслед. вещества. Вып. 6. М., 1958, 53—67

Показано, что ур-ние, содержащее 2 гиперболич. члена, (I), является удобной интерполяционной ф-лой для выражения зависимости внутренней энергии жидкости от т-ры. Определить постоянные в ур-нии (I) можно на основании величин теплот плавления в-в совместно с данными об их теплоемкостях и объемах при абс. нуле. С незначительной ошибкой для этого можно пользоваться величинами уд. объемов соответствующих в-в в твердом состоянии при т-ре плавления. Таким образом, можно рассчитывать в удовлетворительном согласии с опытом скрытые теплоты испарения жидкостей при разных т-рах. Расхождение рассчитанных на основании ур-ния (I) и наблюдаемых величин скоростей звука объясняется игнорированием при расчете нарушения правильности расположения молекул жидкости. Приближенный учет нарушения правильного расположения частиц на основании представления о предельных механизмах распространения

звукового импульса, один из которых описывает распространение звука в идеальном газе, а другое — в твердом теле при абс. нуле, позволяет рассчитать зависимость скорости звука в жидкости от т-ры и давления в широком интервале т-р и давлений в удовлетворительном согласии с опытом.

Б. Кудрявцев

60067. Объемные и термодинамические свойства жидкостей: энтальпия, свободная энергия и энтропия. Керл, Питцер (Volumetric and thermodynamic properties of fluids — enthalpy, free energy, and entropy. Curl R. F., Jr, Pitzer Kenneth S.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 2, 265—270 (англ.)

Фактор сжимаемости  $z$  в первом приближении линейно связан с фактором ацентричности  $\omega$  (Pitzer K. S., J. Chem. Phys., 1939, 7, 583; РЖХим, 1956, 28398; 1957, 71027), так что  $z = z^0(T(\text{пр.}), P(\text{пр.}) + \omega z^1(T(\text{пр.}), P(\text{пр.})))$ , где  $z^0(T(\text{пр.}), P(\text{пр.}))$  и  $z^1(T(\text{пр.}), P(\text{пр.}))$  — универсальные функции, табулированные ранее (РЖХим, 1957, 310), а  $T(\text{пр.})$  и  $P(\text{пр.})$  — приведенные т-ра и давление. Это соотношение использовано с целью расчета соответствующих функций  $[(H^* - H)/(RT(\text{кр.}))]^{(0)}$  и  $[(H^* - H)/(RT(\text{кр.}))]^{(1)}$  (энтальпия),  $[(S^* - S)/R]^{(0)}$  и  $[(S^* - S)/R]^{(1)}$  (энтропия),  $[\lg(f/p)]^{(0)}$  и  $[\lg(f/p)]^{(1)}$  (летучесть); звездочкой помечены величины, характеризующие идеальный газ при тех же т-рах и давлениях. Результаты табулированы для  $T(\text{пр.})$  от 0,80 до 4,0 и  $P(\text{пр.})$  от 2,8 до 9,0. Вычисления для некоторых конкретных в-в удовлетворительно согласуются с литературными эксперим. данными.

В. Цукерман

60068. Химия сжиженных газов. 6. Симо, Кооперасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas Ind., 1957, № 8, 326—333 (японск.)

Обзор. Часть 5 см. РЖХим, 1958, 38818.

60069. Измерение скорости звука в жидкости под давлением до 2500 атм оптическим методом. Верещагин Л. Ф., Юзёфович Н. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 2, 534—536

Описана установка для измерения оптич. методом скоростей ультразвука в жидкостях под давлением. Графически изображены результаты измерения скоростей звука при 19—20° в этиловом спирте и хлороформе до 2500 атм и в  $\text{CCl}_4$  до 1200 атм. Изотермы скоростей звука слегка вогнуты к оси давлений.

Б. Кудрявцев

60070. Уравнение для определения вязкости. Олбрайт, Иннес (This equation gives viscosity. Albright Lyle F., Innes K. Keith), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 12, 155—158 (англ.)

Показано, что ур-ние  $\lg(\mu/T) = \lg A + B/T$ , где  $\mu$  — вязкость,  $A$  и  $B$  — для данного в-ва постоянные, можно использовать для расчета вязкости жидкостей. Константы  $A$  и  $B$  для некоторых  $n$ -парафинов и некоторых других углеводородов табулированы.

В. Цукерман

60071. Вязкость и плотность жидких металлов. Митра (Viscosity and density of liquid metals. Mitra Shashanka S.), Physica, 1958, 24, № 2, 155—156 (англ.)

Обсуждается применимость полученного ранее (РЖХим, 1956, 18667) с помощью теории свободных объемов ур-ния для вязкости  $\eta$  жидкости  $\eta = V^{-1}(A + B/T)^3$ , где  $V$  — мол. объем,  $T$  — абс. т-ра,  $A$  и  $B$  — константы для данной жидкости. Ур-ние представляется в форме  $(\eta/\rho)^{1/3} = a + b/T$ . Это ур-ние хорошо выполняется для Ca и Sn.

Д. Белашенко

60072. Ядерный магнитный резонанс в текущей жидкости. Хрынкевич, Валуца (On nuclear magnetic resonance in flowing liquid. Hrynkievich A. Z., Waluga T.), Acta phys. polon., 1957, 16, № 5, 381—388 (англ.; рез. русск.)



Стандартными методами исследования ядерный магнитный резонанс в текущей жидкости. Определена зависимость амплитуды линии поглощения от скорости течения. Показано, что при исследовании магнитного резонанса в текущей жидкости можно одновременно получить коэф. насыщения и продольное время релаксации и поэтому измерение времени релаксации можно выполнить при любой (не слишком малой) степени насыщения. Предел измеряемых этим методом времени релаксации может быть значительно расширен по сравнению с данным ранее (Suryan G., Proc. Indian Acad., Sci., 1951, A33, 107) в сторону больших времен.

В. Цукерман

60073. О коэффициенте диффузии в жидкостях. Панченко Г. М., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 755—759

Показывается, что коэф. самодиффузии в жидкостях определяется соотношением  $D = 2W\bar{r}_0^2$ , где  $\bar{r}_0$  — средняя скорость молекул,  $r_0$  — половина равновесного расстояния между центрами молекул, которые для простоты считаются шарообразными,  $W$  — вероятность такого расположения молекул, при котором возможен переход молекулы из одного слоя молекул в другой. Расчет входящих в эту ф-лу величин приводит к выражению  $D = 4 \cdot 3^{1/2} (2R)^{1/2} (4\pi N)^{-1/2} \pi^{-1/2} v_m^{1/2} T^{1/2} M^{-1/2} \exp(-2\lambda_{IT}/\gamma RT) \exp(-\epsilon_0/2RT) [\epsilon_0/2RT + 1]$ , где  $v_m$  — объем грам-молекулы жидкости,  $N$  — число Авогадро,  $M$  — масса молекулы,  $T$  — абс. т-ра,  $\epsilon_0 = 2\lambda_{10}/\gamma$ ,  $\gamma$  — координационное число,  $\lambda_{IT}$  — внутренняя скрытая мол. теплота испарения при данной т-ре (с индексом 0 — экстраполированная к абс. нулю); остальные обозначения имеют обычный смысл. Для коэф. диффузии должны брать средние значения входящих в ф-лу величин. Расчеты по этой ф-ле удовлетворительно согласуются с опытом. Предложен также упрощенный вариант ф-лы, из которого, в частности, следует, что в широком интервале т-р  $\ln D$  нелинеен относительно  $1/T$ , тогда как в узких интервалах эту зависимость можно считать линейной.

В. Цукерман

60074. Теплопроводность и коэффициенты расширения воды и льда. Пауэлл (Thermal conductivities and expansion coefficients of water and ice. Powell R. W.), Advances Phys., 1958, 7, № 26, 276—297 (англ.)

Обзор. Содержание: ведение, теплопроводность воды в интервале  $0^\circ$ — $90^\circ$ , теплопроводность переохлажд. воды, теплопроводность воды в интервале  $90$ — $370^\circ$ , влияние давления на теплопроводность воды, теплопроводность тяжелой воды, теплопроводность льда, теплопроводность твердого  $D_2O$ , плотность воды и коэф. куб. расширения, плотность тяжелой воды, термич. расширение льда. Библ. около 100 назв.

А. Алмазов

60075. Сверхтекучие и сверхпроводящие жидкости. Мендельсон (Superfluids. Mendelsohn K.), Science, 1958, 127, № 3292, 215—221 (англ.)

Популярная статья.

60076. О решеточной модели жидкого гелия, предложенной Мацубара и Мацуда. Морита (On the lattice model of liquid helium proposed by Matsubara and Matsuda. Morita Tohru), Progr. Theoret. Phys., 1957, 18, № 5, 462—466 (англ.)

Недавно Мацубара и Мацуда предложили решеточную модель жидкого He (РЖХим, 1957, 60032, 71030). Однако в выводе гамильтониана оставался ряд неясностей. Оставался открытым вопрос, нарушит ли антикоммутативность операторов рождения и аннигиляции узлов решетки бозе-свойства системы. Автор данной работы, используя метод вторичного квантования, получает гамильтониан решеточного газа, который в пределе бесконечно малых параметров решетки пере-

ходит в гамильтониан жидкого He. Показано, что расчеты Мацубара и Мацуда справедливы для решеточного бозе-газа в случае, если 2 частицы газа не могут одновременно находиться в одном и том же узле решетки.

Резюме автора

60077. Инфракрасные спектры отражения продуктов кристаллизации некоторых стекол системы  $Na_2O - SiO_2$ . Глазков Ю. Б., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 3, 400—402

Излагаются результаты исследования спектров отражения соединений  $Na_2Si_2O_5$  и  $Na_2Si_2O_3$  в области  $7-24 \mu$  и продуктов кристаллизации ряда стекол этой системы. Из результатов следует, что при кристаллизации стекол, состав которых равен составу стехиометрич. соединения, продуктом кристаллизации является соответствующее соединение, независимо от того, при какой т-ре кристаллизуется образец. При кристаллизации стекол, состав которых резко отличается от состава хим. соединения, спектр продуктов кристаллизации не может быть интерпретирован как суммарный спектр хим. соединений, соответствующих данным диаграммы равновесия. Вероятнее всего, при таких условиях кристаллизации происходит выпадение силикатов с более высоким содержанием кремнезема, чем у бисиликата натрия.

В. Цукерман

60078. О механизме диффузии в жидких шлаках. Воронцов Е. С., Есин О. А., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1958, № 2, 152—155

Методами радиоактивных индикаторов исследована совместная диффузия S, Ca, Fe и P в жидких шлаках  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  и твердых сплавах  $CaO-P_2O_5$ . Установлено, что коэф. диффузии  $D$  увеличиваются с уменьшением кристаллографич. радиуса ионов. Заметные отклонения от ур-ния Стокса — Эйнштейна наблюдаются у P: предполагается, что пятивалентный P диффундирует совместно с O в виде электронейтральной частицы, т. е. в форме, промежуточной между комплексным анионом и простым катионом. Экспериментально найденный  $D$  катиона  $Ca^{2+}$  мало отличается от вычисленного из электропроводности по ур-нию Стокса — Эйнштейна, что совместно с близостью энергий активации диффузии и проводимости указывает на преимущественно индивидуальное перемещение Ca. Неодинаковые формы диффундирующих частиц у фосфора и кальция объясняются различной долей ковалентности в связях этих катионов с анионом кислорода.

В. Цукерман

60079. Изучение стеклования методом люминесценции. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Разговорова Т. В., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 3, 414—415

Исследованы следующие люминесцирующие пластмассы: поливиниловый спирт с кристаллическим фиолетовым, поливиниловый спирт с аурамином, этилцеллюлоза с аурамином, поливинилбутираль с кетоном Михлера. Во всех случаях, за исключением этилцеллюлозы, наблюдался резкий излом кривой зависимости интенсивности люминесценции от т-ры в точке стеклования  $T_g$ . Это связано с тем, что стеклование низкомолекулярной жидкости или полимера означает замораживание равновесия для определенных степеней свободы молекул и в застеклованном состоянии практически прекращается подвижность тех или иных элементов молекул. В соответствии с предсказаниями теории (РЖХим, 1957, 33817) кривые зависимости интенсивности люминесценции от т-ры обнаруживают гистерезис вблизи  $T_g$  при последовательном нагревании и охлаждении образца. Описанное явление может быть использовано для определения  $T_g$ .

В. Цукерман

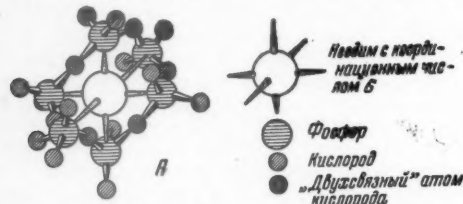
60080. Структура стеклообразной  $B_2O_3$ . Херре, Рихтер (Struktur des glasigen  $B_2O_3$ . Herre F.,

Richter H.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 7, 545—550 (нем.)

Работа является продолжением опубликованных ранее (РЖХим, 1956, 9260). Сопоставление эксперим. кривых атомного распределения с рассчитанными на основе принятых авторами моделей показало, что в стеклообразной  $B_2O_3$ , в зависимости от способа приготовления образца, осуществляется более или менее упорядоченная слоистая структура, состоящая из одиночных и двойных гексагон. слоев. Слои построены из плоских тригон. групп  $BO_3$ , характеризующихся расстояниями  $B-O$   $r_1 = 1,38$  А и  $O-O$   $r_2 = 2,39$  А. В малых областях упорядоченности (порядка 15 А), образованных двойными слоями, слои сдвинуты один относительно другого на  $\Delta l = 1,38$  А таким образом, что под каждым атомом  $O$  одного слоя расположен атом  $B$  другого, а кратчайшие расстояния между слоями  $r = 2,40$  А. В расплавах при  $t$ -ре 450—600° основная структурная группа  $BO_3$  сохранена; однако структурные элементы не образуют плоских слоев, будучи повернуты своими плоскостями один относительно другого на углы от 0 до 180° вокруг атомов  $O$ . Т. С.

60081. Спектры поглощения редкоземельных элементов в стеклах. Виккерс, Седлачек (Absorption spectra of rare earths in glasses. Vickery R. C., Sedlacek R.), Nature, 1958, 181, № 4601, 39—40 (англ.)

Изучены спектры поглощения в видимой области фосфатного стекла Корнинг 4600 состава:  $P_2O_5$  77,6,



$Fe_2O_3$  2,52,  $B_2O_3$  8,26,  $CaO$  5,07,  $Al_2O_3$  3,98,  $MgO$  0,91%, содержащего добавки празеодима или неодима в различных конц-ях. Для стекол с Nd наблюдается расщепление и смещение к большему  $\lambda$  полос 576 и 522 м $\mu$ ; для стекол с Pr полоса 480 м $\mu$  смещается к меньшим  $\lambda$ , полоса 440 м $\mu$  смещается и расщепляется, причем интенсивность обеих уменьшается. Проведено сравнение со спектрами p-ров с той же конц-ей Pr и Nd и со спектрами поглощения лантанатов. Предположено, что в фосфатных стеклах образуются комплексные ионы типа (A). В. Колесова

60082 Д. Теоретическое исследование течения газов через пористую перегородку в переходной области давлений. Баканов С. П. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1958

60083 Д. О влиянии физико-химических превращений и диффузии на теплообмен в потоках газовых смесей. Ваулин Е. П. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., МГУ, М., 1958

См. также: Термодинамика и статистическая физика 60111, 60113, 60118, 60204. Строение и физ. характеристики 61643

## РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы Д. Л. Агеева, В. И. Левин, Г. А. Соколик

60084. Изотопы. Тибо (Isotopen. Thibaut E.), Techn.-wet. tijdschr., 1958, 27, № 2, 39—44 (флам.; рез. нем., франц., англ.)

Обзор.

Э. Чудинов

60085. Таблицы распада некоторых радиоактивных изотопов, облегчающие работу с мечеными атомами. Райт (Some decay tables for use with radioactive tracers. Wright Evan), N. Z. J. Sci. and Technol., 1957, A38, № 10, 1091—1110 (англ.)

Приведены таблицы долей первоначальной активности, оставшихся по истечении данного промежутка времени, вплоть до 10 периодов полураспада, через интервалы 0,01 и 0,05 периода полураспада, для следующих изотопов:  $Na^{24}$ ,  $P^{32}$ ,  $S^{35}$ ,  $K^{42}$ ,  $Ca^{45}$ ,  $Cr^{51}$ ,  $Fe^{59}$ ,  $Co^{60}$ ,  $Cu^{64}$ ,  $Zn^{65}$ ,  $J^{131}$ ,  $Au^{198}$ . Э. Чудинова

60086. К вопросу о поведении естественных радиоактивных изотопов. Баранов В. И., Бабешкин А. М., Заборенко К. Б., Ж. неорганич. химии, 1958, 3, № 1, 16—19

С целью выяснения механизма миграции радиоактивных элементов в природе изучалось выщелачивание изотопов Ra и Th р-рами соединений, кристаллизующихся изоморфно соединениям Ba.  $Ra^{226}$  и  $Ra^{228}$  соосаждались с изоморфными  $BaSO_4$ ,  $BaCrO_4$  и  $BaCO_3$ , и изучалось выщелачивание их и продуктов распада  $Th^{228}$  и  $Ra^{224}$  р-рами солей Ba и Al и HCl.  $Th^{228}$  переходил в р-р в значительно меньшем кол-ве, чем материнский изотоп  $Ra^{228}$ . Поведение  $Th^{228}$  определяется не состоянием в кристаллич. решетке, а склонностью к адсорбции и комплексообразованию. Степень перехода в р-р  $Ra^{224}$  выше, чем  $Ra^{226}$  и  $Ra^{228}$ , что соответствует принятому механизму выщелачивания. Обогащение поверхностного слоя частицы порошка атомами отдачи (АО)  $N = Ra^{224}/Ra^{228}$  может достигать  $\sim 25$ . При увеличении числа поверхностных слоев, участвующих в обмене, от 3 до 12,  $N$  уменьшается от 4,9 до 1,2, так как внутренние слои обеднены АО. При выщелачивании свежерастертой соли, когда вскрыты обедненные внутренние слои,  $N$  уменьшилось до 1,2 по сравнению с 2,7 для нерастертой соли. Через 11 суток хранения растертой соли  $N$  возросло до 2,0, что говорит о накоплении на вновь образованной при растрении поверхности АО. Соотношение между кол-вами радиоактивных изотопов, перешедших в р-р, зависит от величины пробега АО, размеров частиц, величины промежутков между частицами, состава и плотности среды, заполняющей промежутки, времени, прошедшего с момента образования поверхности, скорости распада образующегося изотопа и числа слоев, участвующих в обмене. Е. Валов

60087. Об образовании бесконечно разбавленных твердых растворов при фракционированной кристаллизации многокомпонентных систем. Имре, Барта (Kiskonzentrációjú szilárd oldatok képződémódja, többkomponensű rendszerek szakaszos kristályosítása közben. Imre Lajos, Bartha László), Acta Univ. debrecen., 1956(1957), 3, № 2, 63—77 (венг.; рез. нем.)

Указывается, что при фракционированной кристаллизации радиоактивных в-в решающим для образования смешанных кристаллов, по-видимому, являются элементарные процессы, развивающиеся на поверхности. Действие этих процессов не может быть изменено какими-либо вторичными эффектами. Поверхностные процессы рассмотрены с точки зрения волновой теории автора (РЖХим, 1956, 67919), с помощью которой оценена абс. величина коэф. кристаллизации, а также выведена крит. степень пересыщения. Приведен эксперим. материал, подтверждающий теорию автора. Из резюме авторов

60088. Упругость паров воды, содержащей тритий. Прайс (Vapour pressure of tritiated water. Price A. H.), Nature, 1958, 181, № 4604, 262 (англ.)

В интервале 25,7—75,6° упругость паров НТО изменяется от 19,07 до 265,2 мм рт. ст. (0,77—0,89 от упру-

гости пар  
равна 10  
60089.

нейтрон  
Шум а  
half-life  
of long  
East  
J. Inorg  
Долгож

нейтронн  
нанесен в

идентифи  
ного анали  
сеткой.

480 ± 70  
ределены  
нейтрон/  
запаянной

схемы яд

... и прин  
оценили  
барн и с

60090.

энергии  
к и К

1958, 4.

Опреде  
нейтрона

± 0,02 б

опытами  
вызванн

1 ± 1 %  
источник

60091.

ных ос  
ем теп

(Health  
Product

neutro  
Arkiv

Рассм

ков и п

атомного  
приближ

нейтрон  
любог

ния 10<sup>4</sup>

выхода  
59 изоб

функции  
мени от

10 дней  
ности П

100 лет.

60092.

атомо  
pizma

I an),

рез. Р

Рассм

мом от

опублик  
Revs. M

ления с  
тавших

скольк  
малуче



гости паров  $H_2O$ ). Вычисленная теплота испарения равна 10 900 кал/моль. В. Храменков

60089. Период полураспада и поперечные сечения нейтронного захвата и деления долгоживущего  $E^{254}$ .

Шуман, Иствуд, Джэксон, Батлер (The half-life, neutron capture and fission cross-sections of long lived Einsteinium-254. Schuman R. P., Eastwood T. A., Jackson H. G., Butler J. P.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 1, 1—2 (англ.). Долгоживущий изотоп  $Es^{254}$ , полученный длительным нейтронным облучением Pu, после хим. отделения был нанесен возгонкой на Pt-мишень.  $E_\alpha = 6,42$  Мэв была

идентифицирована при помощи 30-канального амплитудного анализатора импульсов и ионизационной камеры с сеткой.  $T_{1/2}$ , измеренный в течение 500 дней, равен  $480 \pm 70$  дням. Сечения 480-дневного изомера были определены путем облучения нейтронами в потоке  $4,6 \cdot 10^{20}$  нейтрон/см<sup>2</sup>  $10^{-15}$  г (140 α расп/час)  $Es^{254}$  в виде хлорида, запаянного в кварцевой ампуле. Исходя из возможной

схемы ядерных р-ций  $Es^{254} \xrightarrow{n\gamma} E^{255} \xrightarrow{\beta^-} Em^{255} \xrightarrow{\alpha} \dots$

и принимая сечение захвата  $E^{255}$  равным 40 барн, авторы оценили величины сечения деления  $Es^{254}$   $2700 \pm 600$  барн и сечения захвата  $< 40$  барн. И. Реформатский

60090. Сечение деления  $Th^{232}$  и  $Np^{237}$  нейтронами с энергией 14,6 Мэв. Протопопов А. Н., Селицкий Ю. А., Соловьев С. М., Атомная энергия, 1958, 4, № 2, 190—191

Определены сечения деления при бомбардировке нейтронами с энергией 14,6 Мэв  $Th^{232}$   $\sigma = 0,35 \pm 0,02$  барн и  $Np^{237}$   $\sigma = 2,4 \pm 0,2$  барн. Контрольными опытами установлено, что поправка на деления, вызванные рассеянными нейтронами, не превышает  $1 \pm 1\%$  для принятого рабочего расстояния между источником нейтронов и мишенью  $R_0 = 6,2$  см.

Б. Каплан  
60091. Вредность продуктов деления и радиоактивных осадков. I. Продукты деления  $U^{235}$  под действием тепловых нейтронов. Лёв, Бьёрнерстедт (Health hazards from fission products and fallout. I. Products of instantaneous fission of  $U^{235}$  with thermal neutrons. Löw Kerstin, Björnerstedt Rolf), Arkiv fys., 1958, 13, № 1, 85—90 (англ.).

Рассматривается образование радиоактивных осадков и продуктов деления (ПД) от различных видов атомного оружия. По мнению авторов, в первом приближении смесь ПД  $U^{235}$  под действием тепловых нейтронов может рассматриваться как образец осадка любого происхождения. Приведены данные для деления  $10^4$  ядер  $U^{235}$ . Приведены таблица процентного выхода ПД для массовых чисел 78—156 (всего для 59 изобаров); кривые распада  $> 100$  изотопов как функции времени после деления (отдельно для времени от 1 часа до 1 дня; от 1 дня до 30 дней и от 40 дней до 100 лет); график изменения общей β-активности ПД  $U^{235}$  для  $10^4$  делений за время от 1 часа до 100 лет.

Н. Попов  
60092. О некоторых механизмах реакции горячих атомов. Часть 1. Кемпбелл (O niektórych mechanizmach reakcji gorących atomów. Cz. 1. Campbell I an), Nukleonika, 1957, 2, № 4, 605—615 (польск.; рез. русск., англ.).

Рассмотрена вероятность разрыва хим. связи атомом отдачи, образовавшимся по р-ции ( $n, \gamma$ ). Ранее опубликованные статистич. урния (Chandrasekhar S., Revs. Mod. Phys., 1943, 15, 1) применены для определения относительного числа атомов отдачи, не испытавших разрыва связи после испускания ими нескольких γ-квантов. При этом принималось, что все излученные кванты обладают одинаковой энергией.

Б. Каплан

60093. Изотоп  $Sc^{42}$ . Клутье, Ханрикссон (Scandium isotope of mass 42. Cloutier J. A. R., Hanriksson A.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 10, 1190—1198 (англ.).

Нечетно-нечетный изотоп  $Sc^{42}$  с  $Z = N$  получен при облучении протонами Са мишени сильно обогащенной  $Ca^{42}$ . Измерен порог р-ции  $Ca^{42} (p, n) Sc^{42}$ , равный 6,8 Мэв.  $Sc^{42}$  испускает только позитроны. Его  $T_{1/2}$ , 0,68 сек., а  $E(\text{гр.})$  4,8 Мэв. Между основными состояниями  $Sc^{42}$  и  $Ca^{42}$  (оба с квантовыми характеристиками  $(I = 0^+, T = 1)$ ) происходит сверхразрешенный переход. Приведена схема распада  $Sc^{42}$ .

Резюме авторов

60094. Химический обмен. Огуд (Chemical exchange. Augood D. R.), Industr. Chemist, 1958, 34, № 395, 16—26 (англ.).

Обзор р-ций изотопного обмена, используемых для разделения изотопов. Библ. 138 назв. Г. Газиев

60095. Применение радиосеры для изучения процесса концентрирования редких изотопов серы методом химического обмена. Коршунов И. А., Баталов А. П., Ж. неорганич. химии, 1957, 2, № 11, 2676—2679

Изучался процесс хим. обмена  $S^{35}O_2 + HS^{32}O_3^- \rightleftharpoons S^{32}O_2 + HS^{35}O_3^-$  в колонке (К) из стекла «пирекс» длиной 3 м, диам. 13 мм с насадкой из угля марки АГ. Сверху в К подавался водн. р-р  $Na_2SO_3$ , насыщенный  $S^{35}O_2$ , который по выходе из К разлагался в кубе 2,8 н.  $H_2SO_4$  при нагревании; выделившийся  $SO_2$  проходил через К снизу вверх, после чего поглощался 1,0 н.  $NaOH$ . Пробы р-ра, отобранные для анализа, окислялись  $H_2O_2$ , из нагретого подкисленного р-ра осаждался  $BaSO_4$ , активность которого измерялась с помощью торцового счетчика; коэф. обогащения  $F$  вычисляли по ф-ле  $F = A_2/A_1$ , где  $A_2$  и  $A_1$  — активности р-ра перед поступлением в К сверху и по выходе из К снизу соответственно. Равновесие в К устанавливалось через 18—20 час. При конц-ии  $SO_2$  в 1 мл рабочего р-ра 6, 14 (1,3 н. р-р) и 27 см<sup>3</sup> величина  $F$  соответственно равна 1,089, 1,203 и 1,105; коэф. однократного разделения авторами принят равным 1,031, откуда величина эквивалентной теоретич. тарелки для данных условий работы К равна 50 см для  $F = 1,203$ . При скоростях подачи р-ра в К 0,303, 0,451 и 0,754 мл мин<sup>-1</sup> см<sup>-2</sup> коэф.  $F$  соответственно равен 1,115, 1,202 и 1,060. Производительность К 1,03 г/час.

В. Любимов

60096. Изотопный обмен между серой и сероуглеродом и между серой и сероокисью углерода. Зельвенский Я. Д., Шалыгин В. А., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 40—45

При помощи индикатора  $S^{35}$  исследован изотопный обмен между S и  $CS_2$  и между S и COS при 182—257°. При 250° практически полный обмен достигается за 1—2 часа. С увеличением конц-ии S обмен замедляется, что, по мнению авторов, является следствием нулевого порядка р-ции по S. Исследованный процесс обмена рекомендуется использовать для получения меченных по S COS и  $CS_2$ .

В. Левин

60097. Методы выделения радиофосфора из мишеней, содержащих хлор и серу. Коршунов И. А., Шафиев А. И., Ж. неорганич. химии, 1958, 3, № 1, 100—103

Изучены методы выделения радиофосфора без носителя из облученных нейтронами  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $S_2Cl_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2S_2O_3$ , KCNS и других в-в. Для выделения P из  $CCl_4$  использованы действие электрич. поля, адсорбция, экстракция водн. р-рами. Хорошим адсорбентом является силикагель. Проще всего извлекать P из  $CCl_4$  и  $CHCl_3$  действием воды. Из  $S_2Cl_2$  P извлекается пропусканием мишени через

силикат, который затем промывают  $\text{CCl}_4$ ; Р десорбируют подкисленной водой. Из облученной серы Р извлекают на 95% по методу (РЖХим, 1954, 37416), из р-ров серы в толуоле и  $\text{CHCl}_3$  кипячением с подкисленной водой (извлечение ~85%). Исследовано выделение Р из водн. р-ров мишеней на труднорастворимых осадках. Из гидроокисей лучше всего адсорбирует  $\text{P Al(OH)}_3$ , затем  $\text{Fe(OH)}_3$ . Р соосаждается с  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{BaCrO}_4$ . Изучено выделение Р на различных сортах окиси Al, некоторые из которых показали хорошие результаты.

В. Левин

**60098. Анализ атмосферных осадков и загрязненных веществ на  $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Cs}^{137}$  и  $\text{Pu}^{239}$ . Сайто** (Analysis of Sr-90, Cs-137 and Pu-239 in fallout and contaminated materials. Saito Nobufusa), Гакудзюу гэнпо, Japan. Scient. Monthly, 1957, 10, № 7, 452—458 (англ.)

Описаны методы радиохим. анализа на  $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Cs}^{137}$  и  $\text{Pu}^{239}$ . Один из двух описанных методов включает отделение Si деградацией обычным методом, соосаждение Р с  $\text{Fe(OH)}_3$ , выделение Sr в виде оксалата, его очистку осаждением нитрата Sr дымящей  $\text{HNO}_3$ , отделение Ba осаждением  $\text{BaCrO}_4$ , осаждение Sr в виде карбоната и его очистку осаждением  $\text{Fe(OH)}_3$ . По истечении двух недель (установление радиоактивного равновесия) отделяют  $\text{Y}^{90}$  на осадке  $\text{Fe(OH)}_3$  и измеряют его активность. Из фильтрата после отделения оксалата Sr выделяют Cs + K в виде кобальтинитридов; затем осаждают кремневоольфрамат Cs и окотчательно выделяют  $\text{CsClO}_4$ . Второй метод предусматривает очистку осаждением гидроокисей, отделение Sr в виде карбоната, кристаллизацию Cs вместе со щел. металлами в виде хлоридов и выделение Cs в виде хлороплатината. Для измерения активности применяется торцовый Г.—М.-счетчик, защищенный при измерении низких активностей счетчиками, включенными на антисовпадения. Для выделения  $\text{Pu}^{239}$  анализируемую пробу переводят в р-р и после очистки осаждением сульфидов выделяют Pu в виде гидроокиси соосаждением с  $\text{Fe(OH)}_3$ . Отделяют Fe экстракцией изопропиловым эфиром из 8 н.  $\text{HCl}$  и выделяют Pu в виде фторида, восстанавливая его предварительную  $\text{SO}_2$ . Окончательная очистка производится на анионите дауэкс-1, X-8.

В. Левин

**60099. К вопросу о поисках прометия в природе.** Лаврухина А. К., Ж. неорг. химии, 1958, 3, № 1, 129—135

По мнению автора, Pm может существовать в природе как в виде долгоживущих радиоактивных изотопов, так и в виде короткоживущих продуктов распада Nd или Sm, находящихся с последними в радиоактивном равновесии. В 100 г природного Nd может содержаться  $8,6 \cdot 10^{-19}$  г  $\text{Pm}^{150}$  ( $T_{1/2} = 2,7$  часа), являющегося продуктом распада  $\text{Nd}^{150}$ ; в 100 г природного U может содержаться  $6 \cdot 10^{-16}$  г  $\text{Pm}^{147}$  ( $T_{1/2} = 2,7$  года), образующегося в результате спонтанного деления  $\text{U}^{238}$ . Допускается также возможность существования  $\alpha$ -активного  $\text{Pm}^{145}$  с  $T_{1/2} = 10^{10} - 10^{12}$  лет. Для обнаружения  $\text{Pm}^{147}$  авторы рекомендуют 4л.-счетчик, работающий при давлении метана 1 атм. Активность  $\text{Pm}^{150}$  можно измерить на обычном торцовом счетчике. Для обнаружения  $\text{Pm}^{145}$  рекомендуется метод толсто-слойных эмульсий. Отделение Pm от других редкоземельных элементов (РЗЭ) выполнимо хроматографич. методом при элюировании 3,6%-ным лактатом аммония с pH 3,4. Этим методом получается радиохимически чистый Pm, даже если его кол-во в исходной смеси в  $10^{12}$  раз меньше содержания соседних РЗЭ. При выделении Pm из РЗЭ минералов, содержащих U и Th, необходимо удалить ряд нерадиоактивных, а также  $\alpha$ - и  $\beta$ -активных элементов. Для этого р-р, 8—10 н. по  $\text{HCl}$ , пропускают через колонку

с анионитом дауэкс-1, X-8 в солянокислой форме, добавляют до 1 н. по  $\text{HCl}$  и пропускают через другую колонку с тем же анионитом, но приведенным в равновесие с 1 н.  $\text{HCl}$ . Затем осаждают гидроокись РЗЭ в присутствии 10 мг Ba в качестве удерживающего носителя для Ra, осадок растворяют в конц.  $\text{HNO}_3$ , к р-ру добавляют 2—3 мг Zr и из 4,6 н.  $\text{HNO}_3$  осаждают йодат циркония для удаления Th. Эти операции повторяют дважды, в присутствии Ba осаждают гидроокись РЗЭ, растворяют осадок в конц.  $\text{HCl}$  и из 0,3 н.  $\text{HCl}$  осаждают оксалаты. Осадок обрабатывают смесью  $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ , остаток растворяют в воде, снова осаждают гидроокись и после растворения их в 0,3 н.  $\text{HCl}$  сорбируют РЗЭ на катионите. Для отделения Ac РЗЭ десорбируют с колонки молочной к-той с pH 3,5 (Ac не вымывается).

Н. Полянский

**60100. Изучение капельного метода анализа тяжелой воды.** Чжан Цин-лян, Чэн Чжи-сян, Сюй Хуэй-би (A study on the falling-drop method of analysis of heavy water. Chang Tsing-lien, Cheng Chih-hsiang, Hsü Huei-pi), Кислород, Sci. Rec., 1957, 1, № 6, 417—419 (англ.)

Описана усовершенствованная конструкция микрокапельницы, преимущества которой (горизонтальное передвижение ртути и воды, отсутствие смазки и шкала, присоединенная к горизонтальной части капилляра) дают возможность воспроизводить объем капли с точностью до 0,3%. За счет этого, а также за счет повышения точности термостатирования до 0,0005° точность измерений конц-ий  $\text{D}_2\text{O}$  до 1% составляет 0,003—0,005 мол.%. В интервале 14—30° определена зависимость плотности о-фтортолуола от т-ры.

С. Катыльникова

**60101. Метод полного изотопного анализа воды.** Карпачева С. М., Розен А. М., Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 386—390

Разработан упрощенный метод десимметрич. анализа воды для вычисления суммарного избыточного содержания в ней  $\text{O}^{18}$  и D. В термостате, снабженном электронагревом, воздушным и водяным охлаждением (приведена схема конструкции термостата), определяют т-ру флотации поплавок в образце воды: сначала с помощью макронагревателя т-ру изменяют со скоростью 0,5 град/мин, затем с помощью микронагревателя со скоростью 0,001—0,003 град/мин и, когда поплавок останавливается, т-ру поддерживают постоянной в течение нескольких минут; при повторной операции расхождение между результатами измерений не должно превышать 0,001°. Время измерения 20—30 мин.; точность анализа  $\pm 0,5 \text{ ‰}$  (при тщательной очистке воды  $\pm 0,3 \text{ ‰}$ ) для образцов воды с избыточной конц-ией  $\text{O}^{18}$  и  $\text{D} < 200 \text{ ‰}$ , и  $\pm 0,1 - 0,15 \text{ ‰}$  при конц-ии их 1—3%. Для определения конц-ии каждого изотопы в отдельности предложено «вымывать»  $\text{O}^{18}$  путем каталитич. изотопного обмена образца воды с мол.  $\text{O}_2$  или воздухом, конц-ий  $\text{C}_2\text{O}^{18}$  в котором известна, над активной  $\text{MnO}_2$  при 400—500° (для многократного обмена, если содержание  $\text{O}^{18}$  в воде  $> 0,5 \text{ ‰}$ ) или над гранулированной  $\text{CuO}$  при 800—850° (для однократного обмена); время контактирования 1—2 часа. Содержание  $\text{O}^{18}$  в воде  $y = \Delta y(m + 1)/m + C_0$ , где  $\Delta y$  — убыль плотности образца после обмена;  $m = 2v_k/v_b$ ,  $v_k$  и  $v_b$  — объемы  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно; содержание D определяют по разности плотностей образца до и после обмена. Продолжительность одного анализа 1—3 часа; метод применим при любых конц-иях  $\text{H}_2\text{O}$ .

В. Любимов

**60102. Масс-спектрометрический анализ некоторых окислов водорода.** Керуин, Коттен (Mass spectrometric analysis of some hydrogen oxides. I. Kerwin Larkin, Cottin Maurice), Canada. J. Phys., 1958, 36, № 2, 484—491 (англ.)



Получены и исследованы масс-спектрограммы положительных и отрицательных ионов  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $H_2O_2$  и  $D_2O_2$  и зависимости величин пиков масс различных ионов от давления в пределах от  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$  мм рт. ст.; определены изотопные эффекты при ионизации. Приводятся вычисления изотопного состава и распределения ионов различных масс и различного изотопного состава. Вычислены спектрограммы ионов чистых  $D_2O$  и  $D_2O_2$ . В. Храмченков

60103. Анализ изотопов азота на масс-спектрометре. Симс, Коккинг (Assay of isotopic nitrogen by mass-spectrometer. Sims A. P., Cocking E. C.), Nature, 1958, 181, № 4607, 474 (англ.)

Предложена методика анализа изотопного состава азота, содержащегося в органич. аминокислотах, меченных  $N^{15}$ . Образец в-ва (20–300  $\mu$ ) помещают в трубку Риттенберга, которую эвакуируют до  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст., в-во окисляют  $NaBrO$  (с добавлением  $\sim 0,1\%$   $KJ$  для предотвращения разложения гипобромита, катализируемого следами  $Cu^{2+}$ ), газ переводят в эвакуированный сосуд емк.  $\sim 50$  мл, соединяют его с напускной системой масс-спектрометра и измеряют высоты пиков масс 28, 29, 30 и 32. Содержание  $N^{15}$  рассчитывают по отношению масс 28:29 или 28:29:30. Поправку на загрязнение образца газа азотом воздуха вычисляют по отношению масс 28:32.

В. Любимов  
60104. Быстрый масс-спектрометрический метод изотопного анализа кислорода органических веществ. Грагеров И. П., Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 373–377

Метод определения изотопного состава кислорода в органич. соединениях заключается в крекинге и изотопном уравнивании навески анализируемого в-ва с известным кол-вом  $CO_2$  в кварцевой ампуле при  $750-800^\circ$  с последующим определением содержания  $O^{18}$  в  $CO_2$  при помощи масс-спектрометра. Точность анализов для ряда соединений класса спиртов, сложных и простых эфиров, фенолов и к-т, в том числе содержащих азот, серу и хлор, оказалась равной 1–3%. Длительность одного анализа при серийных определениях  $\sim 1$  час. Кол-во в-ва, необходимое для анализа, 20–40 мг. Метод не является общим.

В. Васильев  
60105. К вопросу о спектральном определении изотопного состава свинца. Жиглинский А. Г., Зайдель А. Н., Чайко Ю., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 2, 152–155

Описан спектральный метод анализа изотопного состава  $Pb$  с использованием фотоэлектрич. регистрации компонент сверхтонкой структуры (СТС) линии  $Pb I \lambda 4058$  А. В отличие от других работ, критич. анализ которых приведен в статье, авторы использовали безэталонный метод, работая при малой плотности тока и при охлаждении полого катода жидким воздухом. За счет этого достигнуто большее разрешение компонент СТС. Метод позволяет определять конц-ии изотопов  $> 10\%$  с относительной ошибкой 2–4% и с меньшей точностью — конц-ии изотопов, содержащихся в кол-ве  $\sim 1\%$ .

С. Катальников  
60106. Применение радиохимических методов для изучения ядерных реакций. Секерский (Zastowanie metod radiochemicznych do badania reakcji jądrowych. Siekierski Sławomir), Nukleonika, 1957, 2, № 4, 641–646 (польск.; рез. русск., англ.)  
Рассматриваются радиохим. методы идентификации радиоактивных и нерадиоактивных продуктов ядерных р-ций. Сравниваются возможности радиохим. и физ. методов определения энергий и направлений движения частиц и осколков, вылетающих из ядер. Особое внимание обращено на р-ции расщепления, р-ции скалывания ядер и на мезонные р-ции. Б. К.

60107. Исследование изотопного эффекта в равновесии реакции с участием дейтерия. Фодор Чань (Deutérium izotóphatásának vizsgálata a vizgáz retekció egyensúlyi állapotára. Fodorné Csányi Piroška), Magyar tud. akad. Köz. fiz. kutató int. közl., 1957, 5, № 3, 359–363 (венг.)  
Исследована кинетика р-ции  $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ . Д. А.

60108. Исследование механизма бактериального восстановления сульфата путем изучения разделения изотопов. Гаррисон, Тод (Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. Harrison A. G., Thode H. G.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 1, 84–92 (англ.)

Изучалось разделение изотопов  $S^{32}$  и  $S^{34}$  при восстановлении сульфата до сульфида бактерией *Desulphovibrio desulphuricans* в широком интервале состава питательной среды, т-р и условий развития бактерий. Изотопный эффект изменяется в зависимости от скорости р-ции восстановления от 0 до 2,5%, причем  $S^{32}O_4^{2-}$  реагирует быстрее. Предполагается, что р-ция идет в 2 стадии, причем стадия  $SO_4^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$ , имеющая большой изотопный эффект, определяет скорость р-ции. Э. Чудинов

60109. Основы расчетов при работе с радиоактивными изотопами. Ханке (Rechnerische Grundlagen zum Umgang mit radioaktiven Isotopen. Hanke E.), Technik, 1957, 13, № 2, 86–94 (нем.)

Изложены принципы расчетов активности и интенсивности излучения радиоактивных источников, используемых для исследования промышленных изделий. Описаны методы точных и приближенных расчетов, а также способы построения диаграмм для определения необходимой защиты при работе с источниками. Б. Каплан

60110. Применение метода радиоавтографии для контроля радиохимической чистоты  $\alpha$ -радиоактивных излучателей. Баранов В. И., Заборенко К. Б., Коробков В. И., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 184–186

Разработана методика применения фотографияч. эмульсий для контроля радиохим. чистоты препаратов  $Th^{230}$  ( $I_0$ ). Фотопластинки НИКФИ типа А-2 с толщиной эмульсионного слоя 50  $\mu$  последовательно погружались на 30 мин. в дистил. воду, а затем в р-р исследуемого радиоактивного в-ва. Р-ры должны быть слабокислыми или нейтральными. После пропитывания пластинки на 2 мин. погружались в спирт. ванну и сушились под вентилятором. Время экспозиции 15–25 час. для получения в 1  $cm^2$  эмульсионного слоя  $\sim 10^4$  треков. Пластинки отмывались проточной водой в течение 1 часа и проявлялись обычным методом. Треки просматривались под микроскопом МБИ-2 при увеличении  $90 \times 15 \times 1,5$  и измерялись с помощью окулярной шкалы. Для каждого изотопа измеряли 100–120 треков и затем подсчитывали среднюю величину пробега  $\alpha$ -частиц (СВП) в эмульсии. Предварительно строится градуировочная кривая зависимости СВП в эмульсии от энергии излучения. При этом использовались р-ры, содержащие изотопы  $U^{238} + U^{234}$ ,  $Th^{232}$ ,  $Po^{210}$ ,  $Bi^{212} + Po^{212}$  в радиохимически чистом состоянии. Г. Газиев

См. также: Получение 60391, 60393, 60404, 60405, 61467; ядерные св-ва 59817–59822, 59824, 59826–59834. Введение в молекулу 60824, 61044, 61045. Изотопные эффекты 59927, 60213, 60825, 60826; 23039Бх. Изотопный обмен 60225, 60242, 60252, 60426. Измерение активности 60278. Применение в исслед.: кинетики и механизма р-ций 60245, 60253, 60265, 60283, 60284, 60361, 60427; строения хим. соединений 60269; в физ.-хим. исследованиях 60257, 60293, 60336, 60359, 60784; в био-

химии  $C^{14}$  22909Бх, 23400—23402Бх, 23406Бх, 23415Бх, 23442Бх, 23494Бх, 23519Бх, 23542Бх, 23552Бх, 23570Бх, 23572Бх, 23601Бх, 23602Бх, 23604Бх, 23703Бх, 23709Бх, 23711Бх, 23722Бх, 23882Бх;  $Na^{22}$  23696Бх, 23831Бх;  $Na^{24}$  23628Бх, 23954Бх;  $P^{32}$  23507Бх, 23568Бх, 23601Бх, 23602Бх, 23692Бх, 23729Бх, 23730Бх, 23998Бх;  $S^{35}$  23519Бх, 23595Бх, 23623Бх, 23685Бх, 23688Бх, 23733Бх, 23859Бх;  $Ca^{45}$  23692Бх;  $Co^{58}$  23696Бх, 23903Бх;  $Ni^{57}$  23696Бх;  $Fe^{59}$  26613Бх, 26615Бх, 26715Бх;  $Co^{60}$  23902Бх, 23947Бх,  $Cu^{64}$  23892Бх,  $Br^{82}$  23596Бх;  $Y^{91}$  23731Бх;  $J^{131}$  23622Бх, 23719Бх, 23779Бх, 23859Бх;  $Au^{198}$  23658Бх; Общие вопросы 23972Бх; в пром-сти 61543, 62223—62225; в аналитич. химии 60674. Хим. технол. вопросы ядерной техники 61452—61462, 61464—61466. Изотопы в геохимии и космохимии 60444, 60445, 60449, 60450, 60454, 60460—60462, 60486, 60529. Защита от излучений 61417, 61403, 61404, 61444. Радиоактивн. отходы 61394, 61406—61411, 61413—61416, 61463. Аппаратура для работы с изотопами 60773, 60774, 60776—60778. Др. вопр.: параметры решетки раздел. изотопов Li 59959. Новые радиохимич. лаборатории. 61450, 61451

### ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редакторы Д. Л. Агеева, В. А. Соколов

60111. Термодинамика. Смит, Браун (Thermodynamics. Smith J. M., Brown George Martin), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 561—568 (англ.)

Обзор. Библ. 249 назв. См. также РЖХим, 1954, 44389; 1955, 45438; 1957, 22232, 63023

60112. Диффузия в многофазных одномерных системах. Йост, Эль (Diffusion in mehrphasigen eindimensionalen Systemen. Jost W., Oel H. J.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 5-6, 265—277 (нем.)

Ур-ние диффузии для двухфазной одномерной системы без торможения на границе фаз может быть легко решено графич. методом зеркального отражения на основании решения ур-ния диффузии для бесконечной системы. Физ. обоснование метод зеркального отражения находит в том факте, что в случае конечной системы диффузионная волна, дойдя до границы системы, действительно испытывает отражение, и общая картина диффузии представляет наложение падающей и отраженной волн. Метод дает точное решение в случае, если размеры  $l_1$  и  $l_2$  фаз системы и соответствующие коэф. диффузии находятся в следующем соотношении:  $l_1/l_2 = \sqrt{D_1/D_2}$ .

В общем же случае метод дает приближенное решение (причем с любой желаемой степенью приближения). Аналогичным образом из решения ур-ния для бесконечной двухфазной системы с торможением на границе фаз (тонкий слой третьей фазы, мембрана, поверхностно-активное в-во) методом зеркального отражения может быть получено решение для конечной системы. Решение будет справедливым только при условии, что диффузионная волна распространилась на расстояние, значительно меньшее, чем размеры системы. Э. Казбеков

60113. Эргодическая проблема классической статистической механики. Курт (Das Ergodenproblem der klassischen statistischen Mechanik. Kurth Rudolf), Z. Naturforsch., 1958, 13a, № 2, 110—113 (нем.)

Рассматривается классич. статистич. система в состоянии равновесия. Показывается, что величины,

усредненные по времени, в практически интересных случаях совпадают с величинами, усредненными по пространству, если число степеней свободы достаточно велико и если т-ра достаточно высока. При низких т-рах равенство обеих величин гарантировать нельзя.

А. Алмазов  
60114. О применении одного из методов сравнительного расчета к однокомпонентным двухфазным системам. Карапетьянц М. Х., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 306—317 (рез. англ.)

Рассмотрен один из описанных ранее (РЖХим, 1954, 19577, 19578, 40952, 40953; 1956, 31897, 38946; 1957, 40542) методов сравнительного расчета свойств в-в (4-й метод), характеризуемый соотношением  $\Phi(G_N) = A\Phi(G_M) + B$ , где  $G$  — какое-либо свойство в-в  $M$  и  $N$ , в применении к однокомпонентным 2-фазным системам. Дан обзор и анализ ур-ний вышеуказанного вида, описанных в литературе. Установлено, что условие сходства сравниваемых двух в-в и условие одинакового агрегатного состояния не являются обязательными для 4-го метода сравнительного расчета.

А. Золотаревский  
60115. Связь между законом сохранения массы и термодинамическим условием химического равновесия. Герасимов Я. И., Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 183—184

Из закона сохранения массы  $\sum_i \nu_i M_i = 0$  (1) и условия

хим. равновесия  $\sum_i \mu_i \cdot \nu_i = \sum_i \mu_{i, \text{в-в}} M_i = 0$  (2) следует, что

$\sum_i (\mu_i + K) \nu_i M_i = 0$ , где  $\nu_i$  — число молей компонента  $i$ ,

$M_i$  — мол. вес,  $\mu_i$  и  $\mu_{i, \text{в-в}}$  — мол. и уд. хим. потенциалы,

$K$  — постоянная. Т. е. условие хим. равновесия сохра-

няется при увеличении всех  $\mu_i$  на произвольное слага-

емое  $K$ , общее для всех компонентов, а мольных вели-

чин — на величину, пропорциональную массе в-ва. Тер-

модинамич. методы не дают возможности вычислить

абс. значение  $\mu_i$ , так как последние включают в себя

уд. нулевую внутреннюю энергию  $U_{i0}$ . Неопределенность

$U_{i0}$  вызывает такую же неопределенность  $\mu_i$ . Условие

(2) сохраняет при этом свое значение благодаря закону

(1) в хим. процессе.

А. Золотаревский

60116. Теоретическое определение теплоты гидратации. Лендьел, Кемпелен (Ionok hidratációs munkájának elméleti meghatározása. Lengyel Sándor, Kempelen Márta), Magyar tud. akad. Alkalm. mat. int. közl., 1953, 2, 489—498 (венг.; русск., нем.)

Допуская диэлектрич. насыщение, авторы рассчитали работу гидратации галогенидов щел. металлов. Отбрасывая расчет Вебба (Webb T. J., J. Amer. Chem. Soc., 1926, 48, 2589), они принимают во внимание данные Кирквуда и Буса (Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 1939, 7, 911; Booth F., J. Chem. Phys., 1951, 19, 391)

о диэлектрич. поведении воды.

Резюме авторов

60117. Обобщенные термодинамические избыточные

функции для газов и жидкостей. Хершфельдер,

Бьюлер, Мак-Гин, Саттон (Generalized thermodynamic excess functions for gases and liquids. Hirschfelder J. O., Buehler R. J., McGee H. A., Jr., Sutton J. R.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 1, 386—390 (англ.)

Термодинамические функции для газов и жидкостей

выражены в виде, пригодном для вычислений на

быстродействующих счетных машинах. Даны ф-лы

для  $p(q, t)$ ,  $(\partial p / \partial q)_t$ ,  $(\partial p / \partial t)_q$ ,  $\ln(f/P_k)$ ,  $(H - H_0)/RT$ ,

$(U - U_0)/RT$ ,  $(C_v - C_{v0})/R$  и др., где малыми буквами

обозначены приведенные свойства, напр.,  $p = P/P_k$ ,

$q = V_k/V$  и т. д. Выведены зависимости для избыточ-

ных термодинамич. функций, определяемых как раз-

ность между значениями термодинамич. свойств при

данных т-ре и давлении (или плотности) и значе-



ниями тех же свойств при той же т-ре, но при стандартном давлении  $P_0$ . Даны ф-лы для вычисления летучестей и парц. моляльных объемов в многокомпонентных смесях на основе псевдокрит. гипотезы, согласной которой  $s$ -компонентной смеси удовлетворяют те же ур-ния состояния и те же избыточные функции, что и для чистого в-ва, если  $P_k$ ,  $V_k$  и  $T_k$  выражены в виде соответствующих функций молярных долей  $x_1, x_2, \dots, x_{s-1}$ . В этом случае  $P_k$ ,  $V_k$  и  $T_k$  называются псевдокрит. константами смеси и не являются обычными крит. точками.

А. Золотаревский  
60118. Квантово-механические факторы в эффекте Джоуля — Томсона водорода и дейтерия. Хамаи (Quantal factors in the Joule — Thomson cooling of hydrogen and deuterium. Hamann S. D.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 4, 373—380 (англ.)

Рассматривается термодинамич. выражение для коэф. Джоуля — Томсона. При расчетах термодинамич. величин учитываются 2 первые поправки к вириальным коэф., обусловленные квазиклассичностью (Uhlenbeck G. E., Beth E., Physica's Grav., 1936, 3, 729), а также поправка на статистику Бозе — Эйнштейна (Kahn B., Uhlenbeck J. E., Physica's Grav., 1938, 5, 399). Численные оценки выполнены для  $H_2$  и  $D_2$  при 64° К и изменений давления в процессе Джоуля-Томсоновского расширения от  $P = 0-200$  атм до 1 атм. Охлаждение, связанное с таким расширением, для  $P < 70$  атм у  $H_2$  больше, чем у  $D_2$ , а при  $P > 70$  атм — наоборот. Это явление, как показано, при низких давлениях связано с различием вращательных состояний молекул  $H_2$  и  $D_2$ , а при высоких — с различной степенью неидеальности, проявляющейся в различии вириальных коэф. и энтальпий. Значение вкладов вращательных состояний при низких давлениях подтверждено расчетами теплоемкости: в случае предельно низких давлений теплоемкость при постоянном давлении найдена равной 207,6 см атм/моль град для  $H_2$  и 274,7 см атм/моль град для  $D_2$ . При предельно низких давлениях коэф. Джоуля — Томсона по расчетам в указанном приближении равны 0,353 (0,323) град/атм для  $H_2$  и 0,283 (0,286) град/атм для  $D_2$  (в скобках — эксперим. значения). Расхождение с экспериментом автор объясняет пренебрежением высшими поправками на квазиклассичность.

А. Алмазов  
60119. Атомная теплоемкость  $C_v$  одноатомных жидкостей. Хансен (Etatomige vaedskeers atomvarme  $C_v$ . Hansen William W.), Fys. tidsskr., 1956, 54, № 1, 40—45 (дат.)  
См. РЖФиз, 1957, 16851.

60120. Зависимость теплоемкости от термической истории образца. Лок, Паркинсон, Робертс (Dependence of heat capacity on thermal history. Lock J. M., Parkinson D. H., Roberts L. M.), Nature, 1958, 181, № 4609, 642—643 (англ.)

Зависимость теплоемкости  $c_p$   $K_2SnCl_6$  от термич. истории образца (РЖХим, 1958, 38859) не является беспрецедентной. Аналогичное явление наблюдалось для  $c_p$  (Parkinson D. H. и др., Proc. Roy. Soc., 1951, A207, 137) (РЖХим, 1958, 336) и магнитной восприимчивости (РЖХим, 1958, 38789) Се при низких т-рах; в случае обоих свойств наблюдаются явления значительного термич. гистерезиса в интервале 40—200° К. Эти факты можно объяснить в терминах неполного электронного перехода  $4f \rightleftharpoons 5d$ . Вероятно, такое поведение характерно для систем, не находящихся в истинном термодинамическом равновесии.

Ю. Кесслер  
60121. Тепловые свойства кристаллов галогенидов щелочных металлов. I. Теплоемкость хлористого калия, бромистого калия, йодистого калия и йодистого натрия между 2,8 и 270° К. Берг, Моррисон (The thermal properties of alkali halide cry-

stals. I. The heat capacity of potassium chloride, potassium bromide, potassium iodide and sodium iodide between 2.8 and 270° K. Berg W. T., Morrison J. A.), Proc. Roy. Soc., 1957, A242, № 1231, 467—477 (англ.)

В интервале между 2,8 и 270° К измерена теплоемкость KCl, KBr, KI и NaI. Измерения проводились в двух разных адиабатич. калориметрах для т-р 2,8—20° К и 12—270° К. В области 2,8—20° К т-ра измерялась угольным термометром сопротивления, градуированным по давлению паров жидкого гелия и жидкого водорода. При более высоких т-рах применялся платиновый термометр сопротивления. Приведены таблица выравненных значений  $C_p$  и  $C_p - C_v$  для круглых значений т-р и графики температурной зависимости характеристик т-ры  $\theta_D$ . Проведено подробное сравнение имеющихся литературных данных. Точности полученных данных  $\pm 2\%$  при низких т-рах и  $\pm 0,2\%$  при  $T > 20^\circ$  К. Изменение  $\theta_D$  с т-рой в основном соответствует теоретич. представлениям. Для всех солей, за исключением KCl, у нижнего предела измерений еще наблюдается рост  $\theta_D$  с уменьшением т-ры, т. е. область выполнения предельного  $T^3$ -закона лежит при  $T < \theta_D/100$ . Для всех солей при  $T = \theta_D/12$   $\theta_D$  обнаруживает минимум в соответствии с опубликованными ранее вычислениями (Kellerman E. W., Philos. Trans. Roy. Soc., 1940, A238, 513; Proc. Roy. Soc., 1941, A178, 17; Iona M., Phys. Rev. 1941, 60, 822). Величина изменения  $\theta_D$  в области  $T < 100^\circ$  К возрастает с увеличением, отношения масс ионов. Для KCl, KBr и KI  $\theta_D$  обнаруживает максимум при  $T \approx \theta_D/2$ , для NaI  $\theta_D$  продолжает возрастать даже при 270° К. Б. К.

60122. Теплоемкость алмаза между 12,8 и 277° К. Денуайе, Моррисон (The heat capacity of diamond between 12.8° and 277° K. Desnoyers J. E., Morrison J. A.), Philos. Mag., 1958, 3, № 25, 42—48 (англ.)

Измерена теплоемкость алмаза в интервале 12,8—277° К. Точность  $\pm 20\%$  при  $13^\circ \pm 6\%$  при  $20^\circ$ ,  $\pm 0,8\%$  при  $100^\circ$  и  $\pm 0,2\%$  при  $T > 200^\circ$  К. При  $T > \theta_D/20$   $C_v = aT^3 + bT^5 + cT^7$  (1) ( $\theta_D$  — характеристич. т-ра), константы, найденные из графика  $C_p/T^3 - T^3$ , равны  $a = 4,25 \cdot 10^{-8}$ ,  $b = 8,8 \cdot 10^{-13}$ ,  $c = 8 \cdot 10^{-17}$ ,  $\theta_0 = 2219 \pm 20^\circ$  К. До  $T = \theta_D/50$  лучшее согласие с опытом дает ур-ние  $C_v = aT^3 + bT^5$ .  $\theta_D$  не постоянна уже при т-рах, значительно меньших  $\theta_D/50$ . Полученные данные согласуются с данными Де Сорбо (РЖХим, 1954, 19580) при  $T > 75^\circ$  К, но не подтверждают найденный им максимум на кривой  $\theta_D - T$  при  $T < 75^\circ$  К, т. е. во всем исследованном интервале т-р, где применимо ур-ние (1),  $b > 0$ , как и в случае Si, Ge и Sn (серое). Значение  $\theta_0 = 2219 \pm 20$  согласуется с рассчитанным ранее (РЖФиз, 1957, 22811) из упругих констант:  $\theta_0$  (упр.) =  $2240 \pm 5^\circ$  К.  $\theta_D$ , найденная из  $C_v$ , значительно отличается от рассчитанной (Smith H. M. J., Phil. Trans., 1948, A241, 105) на основании теоретически вычисленного спектра частот. При  $100^\circ$  К  $S^0 = 0,0172$  энтр. ед.,  $H^\circ - H^\circ_0 = 1,3211$  кал/моль.

Ю. Кесслер

60123. Теплоемкость лантана в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Берман, Земанский, Буре (Normal and superconducting heat capacities of lanthanum. Bergman A., Zemansky M. W., Boorse H. A.), Phys. Rev., 1958, 109, № 1, 70—76 (англ.)

В адиабатич. калориметре (РЖХим, 1955, 15834; 1957, 18438) измерена теплоемкость с чистого La при

1,6—7,2° К. Точность измерения  $c \sim 1\%$  при  $t$ -рах ниже 4,8° К,  $\sim 2\%$  при 6° К и  $\sim 3\%$  при 6,5° К. В сверхпроводящем состоянии при понижении  $t$ -ры  $c$  дважды довольно резко возрастает при  $T \approx 5,9^\circ$  К и при  $T \approx 4,8^\circ$  К. Наложение магнитного поля  $H = 5000$  э полностью ликвидирует эти подъемы  $c$ , увеличение  $H$  до 10 000 э не вызывает дальнейшего изменения  $c$ . Это говорит о том, что скачки  $c$  связаны со сверхпроводящими переходами в двух присутствующих в образцах кристаллографич. фазах La: куб. гранецентр. ( $T_k 5,8^\circ$  К) и гексагон. плотноупакованной (4,8° К). Это заключение находит подтверждение во влиянии отжига на кривую  $c-T$ : один подъем  $c$  при этом возрастает за счет другого. Теплоемкость в нормальном состоянии при  $t$ -рах 2—4° К удовлетворительно описывается соотношением  $c = \gamma T + 464(T/\theta)^3$  кал/град моль с  $\gamma = (24,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$  и  $\theta = 142 \pm 3^\circ$  К. Предполагая, что для обеих фаз La электронная теплоемкость в сверхпроводящем состоянии  $c_{es} = \gamma T_k f(T/T_k)$ , где  $f$  — общая для них функция, авторы находят  $f-1 = 1,80$ . Р. Ченцов

**60124.** Теплоемкости при низких температурах и энтропии при 298,15° К оксидов галлия, германия, молибдена и ниобия. Кинг (Low temperature heat capacities and entropies at 298,15° K. of some oxides of gallium, germanium, molybdenum and niobium. King E. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1799—1800 (англ.)

В интервале 53—298° К измерена теплоемкость:  $\delta$ -модификации  $Ga_2O_3$  (99,9%, 0,05% ZnO),  $GeO_2$  (99,95%),  $MoO_2$  (74,99%, теоретич. содержание 74,99%) и  $NbO_2$  (99,9%). При 298,15° К  $C_p$  (кал/моль град) равны:  $Ga_2O_3$  22,02;  $GeO_2$  12,45;  $MoO_2$  13,38 и  $NbO_2$  13,74. Энтропия в пределах 51—298,15° К была определена по правилу Симпсона из графика  $C_p - \lg T$ , а ниже 51° К — экстраполяция на основании эмпирич. ур-ний, содержащих функции Дебая и Эйнштейна. Значения  $S_{51} - S_0$  и  $S_{298,15}$  (энтр. ед.) равны соответственно:  $Ga_2O_3$  0,87 и 20,31  $\pm 0,10$ ;  $GeO_2$  1,06 и 13,21  $\pm 0,10$ ;  $MoO_2$  0,31 и 11,06  $\pm 0,05$ ;  $NbO_2$  0,62 и 13,03  $\pm 0,07$ . Полученное значение энтропии при 298,15° К для  $\alpha-Ga_2O_3$  на 0,1 кал/моль град превышает величину, определенную ранее (Adams G. B., Jr, Johnston H. L., J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 4788).

**60125.** Энтальпия  $SnS$  и  $SnS_2$  при высоких температурах. Опп, Кристенсен (High temperature heat contents of stannous and stannic sulfides. Orr Raymond L., Christensen A. U.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 124—125 (англ.)

Калориметрически определена энтальпия ( $H$ , кал/моль). Выше 1005° К ампула с  $SnS_2$  разрушалась под действием давления разложения. Прибор и методика работы описаны ранее (Kelley K. K. и др., U. S. Bur. Mines Tech. Paper, 1946, 686). Полученные данные для кристаллич.  $SnS_2$  ниже на 2,5%, чем опубликованные ранее (Крестовников А. П., Фейгина Е. И., Ж. физ. химии, 1936, 8, 74). Для  $SnS_\alpha: H_T - H_{298,15} = 8,53T + 3,74 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,90 \cdot 10^5 T^{-1} - 2574$ ; (0,2%; 298—875° К),  $SnS_\alpha \rightarrow SnS_\beta$  (875° К)  $\Delta H = 160$ . Для  $SnS_\beta: H_T - H_{298,15} = 9,78T + 1,87 \cdot 10^{-3} T^2 - 2180$  (0,1%; 875—1153° К);  $SnS_\beta \rightarrow SnS$  (жидк.) (1153° К)  $\Delta H = 7550$ . Для  $SnS$  (жидк.)  $H_T - H_{298,15} = 17,90T - 1510$  (0,1%; 1153—1250° К). Для  $SnS_2$  крист.  $H_T - H_{298,15} = 15,51T + 2,10 \cdot 10^{-3} T^2 - 4811$  (0,2%; 298—1000° К). И. Васильева

**60126.** Теплоемкости меди, цинка и свинца и влияние разброса данных по теплоемкостям на константы равновесия элементарной реакции восстановления оксида и сульфида. Крестовников А. Н., Вендрих М. С., Сб. научн. тр. Моск. ин-та цветн.

мет. и золота, Научно-техн. о-во цветн. металлургии, 1957, № 30, 235—253

Исследовано влияние разброса данных по теплоемкостям Cu, Zn и Pb на константы равновесия восстановления их оксидов и сульфидов водородом и окисью углерода. Разброс значений теплоемкостей металлов и значений констант равновесий соответствующих р-ций имеет одинаковый порядок. Г. Бергман

**60127.** Термодинамические свойства гидратов газов. Платтеу, Ван-дер-Ваальс (Thermodynamic properties of gas hydrates. Platteeuw J. C., Waals J. H. van der), Molec. Phys., 1958, 1, № 1, 91—96 (англ.; реэ. франц., нем.)

С применением статистич. механики вычислены давления диссоциации, составы и теплоты диссоциации ряда газовых гидратов, рассматриваемых как соединения включения (клатраты), образующиеся при растворении газа в воде и льде. При этом образуются структуры двух типов, I и II, в зависимости от размеров включенных молекул. Каждая из структур содержит полости двух различных размеров (РЖХим, 1955, 18199). Вычислены термодинамич. свойства газовых гидратов структуры I при 273° К следующих газов: Ar, Kr, Xe,  $CH_4$ ,  $CF_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $O_2$  и  $N_2$ . При расчетах принято, что включенные молекулы изотропны и могут свободно вращаться в полостях. Взаимодействием молекул в соседних полостях пренебрегается. В соответствии с этим, большие расхождения между вычисленными и эксперим. значениями найдены для  $C_2H_6$  и  $C_2H_4$ . Для остальных из перечисленных газов теория дает близкие к опыту значения.

**60128.** Размер молекул из скрытой теплоты испарения. Митра, Саньял (Molecular dimension from latent heat of vaporization. Mitra Shashanka S., Sanyal Nitish K.), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 4, 82 (англ.)

В приближении теории свободного объема получено выражение для диаметра молекулы  $\sigma = (1 - RT/\Delta E) \times (M/\rho N)^{1/3}$  (1), где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  —  $t$ -ра,  $E$  — энергия испарения,  $M$  — мол. вес,  $\rho$  — плотность,  $N$  — число Авогадро. Значения  $\sigma$ , рассчитанные по (1) и из самодиффузии и вязкости газов для Ar, Ne,  $N_2$ ,  $O_2$  и  $CH_4$ , удовлетворительно согласуются между собой. Для неассоциированных жидкостей  $\sigma$ , рассчитанная по (1), практически не зависит от  $t$ -ры. Указано на возможность определения степени ассоциации в жидком состоянии из сопоставления  $\sigma$ , рассчитанных при разных  $t$ -рах по (1) и из диффузии или вязкости газов.

**60129.** Термохимия органофосфорных соединений. Часть III. Теплота присоединения серы к триэтилфосфиту, три- $n$ -пропил- и три- $n$ -бутилфосфинам. Черник, Педли, Скиннер (Thermochemistry of organophosphorus compounds. Part III. The heat of addition of sulphur to triethyl phosphite, and to tri- $n$ -propyl- and tri- $n$ -butyl-phosphine. Chernish C. L., Pedley J. B., Skinner H. A.) (англ.)

Измерены при 25° теплоты р-ции  $(RO)_3P + S \rightarrow SP(OR)_3$  (а именно: присоединение ромбич. серы к жидкому триэтилфосфиту и жидким три- $n$ -пропил- и три- $n$ -бутилфосфинам), равные соответственно —26,6, —26,5 и —27,5 ккал/моль. Исходя из этих данных и принимая для  $\Delta H$  (обр.)  $S$  (газ)  $\sim 66$  ккал/моль, авторы рассчитали энергию диссоциации связей  $S = PO_2C_2H_5$ ,  $S = PO_2C_3H_7$  и  $S = PO_2C_4H_9$ , составившую соответственно  $\sim 90,6$ , 91,6 и 91,5 ккал/моль. Отмечается, что кратность связи  $S=POR$  меньше, чем связи  $O=POR$ . Часть II см. РЖХим, 1957, 65643.

**60130.** Теплота образования бифторида аммония. Шютца, Эйккен, Немш (Die Bildungswärme



von Ammoniumhydrogenfluorid. Schütza H., Eucken M., Nämisch W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 5-6, 293—297 (нем.)

Калориметрическими измерениями определена теплота р-ции  $\text{NH}_3$  (р-р) +  $2\text{HF}$  (р-р) =  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (р-р) и теплота растворения  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . На основании полученных данных, рассчитаны теплоты р-ции  $\text{NH}_3$  (газ) +  $2\text{HF}$  (газ) =  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (крист.),  $\Delta H_{25}^\circ = -51,4 \pm 0,2$  ккал;  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{5}{2}\text{H}_2 + \text{F}_2 = \text{NH}_4\text{HF}_2$  (крист.),  $\Delta H_{25}^\circ = -190,8$  ккал, а также  $\Delta S$  р-ции  $\text{NH}_3$  (газ) +  $2\text{HF}$  (газ) =  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (крист.) — 136,5 энтр. ед. Полученные величины находятся в согласии с рассчитанными из результатов измерения давления диссоциации  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (Benjamins E., Dissertation Univ. of Michigan 1954, см. Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 41380).

Н. Афонский

60131. Энтальпийная диаграмма для раствора бромистый литий — вода. Розенфельд Л. М., Карнаух М. С., Ж. техн. физ., 1958, 28, № 3, 655—660

На основании литературных данных составлена диаграмма энтальпии (ккал/кг) — конц-ия (%) для р-ра  $\text{LiBr} - \text{H}_2\text{O}$ , применяющегося в абсорбционных холодильных машинах. Изотермы на диаграмме построены через каждые  $2^\circ$  в интервале  $0-120^\circ$ . Построены также диаграммы в координатах  $t - \lg P$  и  $\xi - \lg P$ , где  $t$  — т-ра,  $P$  — давление,  $\xi$  — конц-ия, при помощи которых найдены значения т-р и конц-ий для изобар в интервале  $2-700$  мм рт. ст. Показаны правила пользования диаграммой при выполнении тепловых расчетов.

А. Золотаревский

60132. О характере взаимодействия дисульфидов с поверхностью металлов. Каковский И. А., Обогащение руд, 1957, № 1, 6—9

Приведены термодинамич. расчеты р-ций дисульфидов с металлич. Ag, Au, Hg и Cu. Расчеты и опыты доказывают, что дисульфиды при флотации металлов химически фиксируются на их поверхности с образованием ксантогенатов этих металлов. Избыточный адсорбированный дисульфид сообщает поверхности высокую степень гидрофобности и соответственно высокую флотационную способность.

П. Клепцов

60133. Восстановление водородом вольфраматов и молибдатов и термодинамические свойства этих солей. Герасимов Я. И., Резухина Т. Н., Симанов Ю. П., Васильева И. А., Куршакова Р. Д., Вести. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., astron., физ., химии, 1957, № 4, 185—200

Описана аппаратура, применявшаяся для исследования (циркуляционным методом) равновесия восстановления  $\text{H}_2$  вольфраматов Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, молибдатов Mg, Ca, Sr, Ba и  $\text{WO}_3$ . На основании полученных эксперим. данных вычислены энтальпии и энтропии образования этих вольфраматов из атомов. По методу Фарадея для ряда парамагнитных вольфраматов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) определена магнитная восприимчивость  $\chi$  при  $20-300^\circ$ . Для диамагнитных солей (Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Zn, Pb)  $\chi$  определялась по методу Сексмита при  $20^\circ$ . Из полученных данных вычислены магнитные моменты  $\mu$  катионов этих вольфраматов. Сравнение атомных энтропий образования солей с величинами отклонений  $\mu$  катионов этих вольфраматов от теоретически вычисленных значений  $\mu$  указывает на существование некоторого соответствия между этими двумя рядами величин. Сравнение имеющихся в литературе и изученных параметров кристаллич. решеток вольфраматов с их термодинамич. свойствами пока не привело к установлению каких-либо простых зависимостей.

И. Васильева

60134. Гетерогенные равновесия в системе цинк — сера — кислород и их значение для взвешенного плавления по Ленге и Бартелю. Фишер (Die hete-

rogenen Gleichgewichte im System Zink — Schwefel — Sauerstoff und deren Bedeutung für das Schwebeschmelzen nach A. Lange und J. Barthel. Fischer Gerhard), Bergakademie, 1957, 9, № 12, 628—630 (нем.)

На основании обработки литературных данных по давлению пара в системе  $\text{Zn} - \text{S} - \text{O}$  сделано заключение, что при металлургич. процессе, так называемой плавке в кипящем слое, имеет место р-ция  $\text{ZnS}$  (тв.) +  $\text{O}_2 = \text{Zn}$  (газ) +  $\text{SO}_2$  с энтальпией + 30 ккал на 1 кг испаряющегося  $\text{ZnS}$ . Образующийся  $\text{Zn}$  (газ) окисляется кислородом воздуха  $\text{Zn}$  (газ) +  $\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{ZnO}$  (тв.). Энтальпия суммарной р-ции  $\text{ZnS}$  (тв.) +  $\frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{ZnO}$  (тв.) +  $\text{SO}_2$  равна — 1130 ккал на 1 кг испаряющегося  $\text{ZnS}$ .

И. Васильева

60135. Твердые растворы металлических оксидов.

Часть 2. Соотношения активностей в твердых растворах окиси железа и окиси марганца. Фостер, Уэлш (Metal-oxide solid solutions. Part 2. Activity relationship in solid solutions of ferrous oxide and manganous oxide. Foster P. K., Welch A. J. E.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 12, 1636—1642 (англ.)

Описана установка для изучения равновесия р-ции восстановления твердых р-ров закиси железа (вюстит) и закиси марганца в металлы водородом при 850, 1000 и  $1150^\circ (\pm 10^\circ)$  по схеме  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$  (тв. р-р) +  $\text{H}_2 \rightleftharpoons (\text{Fe}, \text{Mn})$  (сплав) +  $\text{H}_2\text{O}$  (1), при отношениях водорода и водяных паров в исходной газовой смеси от 0,002 до 1,0. По экспериментально полученным отношениям равновесных конц-ий  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  вычислено эффективное равновесное давление кислорода, получающегося в системе по р-ции:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  (2):  $\lg p(\text{O}_2) = 2\lg (p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) + \Delta G_2^\circ) 2,303 \text{ RT}$ ; где  $p(\text{O}_2)$ ,  $p(\text{H}_2\text{O})$ ,  $p(\text{H}_2)$  — парц. давления в равновесной газовой фазе,  $\Delta G_2^\circ$  — стандартная свободная энергия р-ции (2) по литературным данным (Richardson, Jeffes, J. Iron Steel Inst., 1948, 160, 261). В предположении, что твердый р-р окислов идеален и активность  $a(\text{FeO})$  равна мольной доле вюстита  $N$ ,  $a(\text{Fe})$  равна единице (при очень малой величине отношения  $a(\text{FeO})/a(\text{MnO})$  и незначительной  $a(\text{Mn})$  по сравнению с  $a(\text{Fe})$   $\lg p(\text{O}_2)$  вычислен теоретически, с помощью данных Ричардсона (см. ссылку выше). Весьма хорошее (в пределах ошибки опыта) совпадение эксперим. и рассчитанных значений  $\lg p(\text{O}_2)$  подтверждает предположение, что твердый р-р окислов Fe и Mn идеален в термодинамич. отношении во всем диапазоне конц-ий. Обсуждена возможность использования процесса восстановления твердых р-ров окислов для измерения давления кислорода. Часть 1. см. РЖХим, 1958, 3801.

И. Соколова

60136. Конформационное равновесие между различными формами циклогексилбромида. Элиел, Хейбер (Conformational equilibrium in cyclohexyl bromide. Eliel E. L., Haber R. G.), Chemistry and Industry, 1958, № 9, 264—265 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1957, 15202, 40988; 1958, 39493—39495), определена константа  $K$  равновесия между аксиальной (I) и экваториальной (II) формами циклогексилбромида.  $K$  р-ции  $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$  найдена равной 2,65, что соответствует разнице свободных энергий 0,6 ккал/моль (форма II более устойчива).

А. Золотаревский

60137. Термодинамика мутаротации некоторых сахаров. I. Микрокалориметрическое измерение теплот мутаротации. Кабаяма, Паттерсон, Пиче. II. Теоретическое рассмотрение. Кабаяма, Паттерсон (The thermodynamics of mutarotation of some sugars. I. Measurement of the heat of mutarotation by microcalorimetry. Kabayama M. A., Patterson D., Piche L.), II. Theoretical

considerations. Kabayama M. A., Patterson D.), *Canad. J. Chem.*, 1958, 36, № 3, 557—562; 563—573 (англ.)

I. Измерены теплоты ( $\Delta H$ ) мутаротации *d*-ксилозы (I), целлюлозы (II), *d*-глюкозы (III), моногидратов лактозы (IV) и мальтозы (V) в микрокалориметре Тиана — Кальве (РЖХим, 1956, 54630). Описаны аппаратура и методика. Получены значения при 25°  $\Delta H$  (ккал/моль, точность в %) и  $\Delta S$  (энтр. ед.) соответственно для I (—535 ± 3,9; —0,52), II (—438 ± 2,0; —0,29), III (—270 ± 1,4; +0,19), IV (—270 ± 1,4; +0,08) и V (—126 ± 7,3; +0,70). Зависимость между  $\Delta H$  и  $\Delta S$  прямолинейная.

II. Рассмотрено строение сахаров, исследованных выше. В воде *p-p* возникает водородная связь между гидроксильными группами сахаров и молекулами воды. На основании данных о строении сахаров и воды предложены структуры, возникающие при гидратации, вычислены изменения энтропии и теплоты мутаротации. Наклон прямой, отвечающей зависимости между теоретически вычисленными  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , удовлетворительно согласуется с эксперим. данными.

А. Золотаревский

60138. Теплоты сгорания и образования фумаровой и малеиновой кислот. Швабе, Вагнер (Verbrennungs- und Bildungswärmen von Fumar- und Maleinsäure. Schwabe Kurt, Wagner Wolfgang), *Chem., Ber.*, 1958, 91, № 3, 686—689 (нем.)

В массивном калориметре, улучшенном по сравнению с описанным ранее (РЖХим, 1957, 11141), измерены теплоты сгорания  $Q_v$  фумаровой (I) и малеиновой (II) к-т, найденные равными —319,60 ± 0,44 и —325,15 ± 0,46 ккал/моль. Отсюда рассчитаны  $Q_p$  (—319,01 и —324,56 ккал/моль) и энтальпии образования  $\Delta_f H$  (—193,83 и —188,28 ккал/моль) I и II. Разность  $\Delta_f H$  I и II, свободная от ошибки, связанной с неточностью значения  $Q_v$  бензойной к-ты, по которой калибровался калориметр, составляет 5,55 ± 0,16 ккал/моль; наиболее точное значение из опубликованных ранее равно 5,43 ккал/моль (Huffman H. M., Fox S. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1400). Причину расхождения объяснить не удалось; высказывается предположение, что она связана с предысторией образцов.

Ю. Кесслер

60139. Теплота сгорания моногидрата лимонной кислоты. Чаппел, Хор (The heat of combustion of citric acid monohydrate. Chappel F. P., Hoare F. E.), *Trans. Faraday Soc.*, 1958, 54, № 3, 367—371 (англ.)

Описаны калориметрич. установка для определения теплот сгорания органич. в-в и методика работы. Определена теплота сгорания (—466,6 ккал/моль) и теплота образования при стандартных условиях (—439,2 ккал/моль) моногидрата лимонной к-ты (I). Согласование полученных величин с имеющимися эксперим. материалом требует принятия для энтропии I при 25° величины 70 энтр. ед., что более правдоподобно, чем величина 88 энтр. ед., которую приходится допускать для согласования результатов, полученных ранее (Longuinine, *Ann. Chim. Phys.*, 1891, 23, 179).

Ю. Кесслер

61040. Теплоты образования жидких сплавов при 1100°, измеренные в простом калориметре. Ориани, Мерфи (Heats of formation of liquid alloys at 1100° by a simple reaction calorimeter. Oriani R. A., Murphy W. K.), *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, № 2, 199—202 (англ.)

Описаны устройство и методика работы простого калориметра, предназначенного для измерений при высоких *t*-рах, с записью кривой *t*-ра — время. Точность получаемых результатов ±10%. Измерены при 1100° энтальпии образования ( $\Delta H_f$  жидких сплавов Ag-Au,

Ag-Cu и Ag-Ni из жидких компонентов. Получены значения близки к  $\Delta H_f$  сплавов в твердом состоянии, что указывает на сходство взаимодействия в жидких и твердых *p*-рах указанных металлов.

А. Золотаревский

60141. Теплоты сгорания и молекулярное строение. Часть IV. Алифатические нитроалканы и азотной кислоты. Касс, Флетчер, Мортимер, Куинси, Спринггалл (Heats of combustion of molecular structure. Part IV. Aliphatic nitroalkanes and nitric esters. Cass R. C., Fletcher S. E., Mortimer C. T., Quincey P. G., Springall H. D.), *J. Chem. Soc.*, 1958, March, 958—963 (англ.)

Определены (методику см. часть III, РЖХим, 1956, 6109) стандартные теплоты сгорания  $-\Delta H^\circ$  (ккал/моль) нитрометана 174,4 ± 0,3, нитроэтана 326,6 ± 0,3, нитропропана 481,8 ± 0,7, 2-нитропропана 478,0 ± 0,3, диметилнитрамина 376,1 ± 1,0, диэтилнитрамина 692,4 ± 2,0. Из полученных данных вычислены значения энергии групп, т. е. изменение энтальпии ( $-\Delta H$ ) для гипотетич. образования группы в газовой фазе. Напр.,  $E(C-NO_2)$  равна  $-\Delta H$  р-ции  $R_3C \cdot + N_2 + 2O \rightarrow R_3C-NO_2$ . Получены значения энергий групп (ккал/моль) для C-NO<sub>2</sub> 283, N-NO<sub>2</sub> 265, O-NO<sub>2</sub> 270.

А. Золотаревский

60142. Теплоты смешения. III. Ацетон и спиртовые растворы. Браун, Фок (Heats of mixing. III. Acetone and alcohol solutions. Brown I., Fock W.), *Austral. J. Chem.*, 1957, 10, № 4, 417—422 (англ.)

Теплоты смешения ( $H$ ) бинарных систем ацетон (I) + бензол (II), I + CCl<sub>4</sub>, I + ацетонитрил, I + нитрометан, *n*-пропанол + II, *n*-бутанол + II измерены при 45,00° во всем интервале конц-ий по описанной ранее (РЖХим, 1956, 38958; 1957, 43963) методике. Проведено коррелирование опытных значений  $H$  путем построения кривой зависимости величины  $H/x_1 \cdot x_2$  от  $x_1$ , где  $x_1$  и  $x_2$  — мол. доли компонентов смеси (РЖХим, 1954, 40961). Приведены опубликованные ранее некоторые значения  $H$ , полученные для  $t-p < 45^\circ$ . Полученные результаты рассмотрены с учетом характера взаимодействия между молекулами компонентов. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 43963.

С. Бин

60143. Теплота смешения ацетона с водой и с метанолом. Кистер, Уолдман (Heat of mixing of acetone with water and with methanol. Kister A. T., Waldman D. C.), *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, № 2, 245—246 (англ.)

Измерены относительная молярная теплота смешения  $L$  (ккал/моль) и избыточная молярная теплоемкость (кал/град моль)  $C_p^E$  смесей ацетон (I)-вода (II) и I-метанол (III). Найдено для I-II:  $L = x(1-x)(-100 + 890(2x-1) - 400(2x-1)^2 + 700(2x-1)^3)$ , 25°;  $C_p^E = x(1-x)[9,5 - 4,6(2x-1) + 11,0(2x-1)^2]$ , 25°;  $C_p^E = x(1-x) \times [10,9 - 6,4(2x-1) + 9,6(2x-1)^2]$ , 40°; для I-III  $L = x(1-x)[660 + 110(2x-1) + 25(2x-1)^2]$ , 25°;  $C_p^E = 3,7x(1-x)$ , 25°;  $C_p^E = 3,2x(1-x)$  40°, где  $x$  — молярная доля I. Предположено, что большие значения теплот смешения и сложный вид функций для I-II вызваны образованием водородной связи.

Л. Витни

60144. Теплота плавления, энтропия плавления и криоскопическая постоянная эвтектической смеси LiCl-KCl. Соломонс, Гудкин, Гарднер, Джанз (Heat of fusion, entropy of fusion and cryoscopic constant of the LiCl-KCl eutectic mixture. Solomons C., Goodkin J., Gardner H. J., Janz G. J.), *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, № 2, 248—250 (англ.)





Гиббса. Вычислены теплоты испарения  $H_2O$  и  $H_2SO_4$  из ее р-ров (для  $H_2SO_4$  данные получены впервые). Эксперим. данные сопоставлены с литературными. С. Бук  
60150. Максимумы термодинамических свойств и переход от газа к жидкости в надкритической области. Каганер М. Г., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 332—340 (рез. англ.)

Установлено расположение максимумов изобарной ( $C_p$ ) и изохорной ( $C_v$ ) теплоемкостей и изотермич. дроссель-эффекта ( $\delta$ ) в надкрит. области состояний. Линии максимумов  $C_p$  на изобарах и  $C_v$  на изохорах являются естественным продолжением кривой давления насыщ. пара и переходят в изотерму при значении приведенной т-р  $t \approx 1,24$ . В окрестностях этой линии происходит переход от газа к жидкости, точнее, интенсивное образование ассоциированных комплексов молекул. Найдена зависимость плотности вдоль линий максимумов от давления. Плотность на линии  $(\partial C_p / \partial p)_T = 0$  равномерно увеличивается при повышении давления, возрастая до значения приведенной величины  $\rho \approx 1,55$  при приведенном давлении  $\pi = 25$ . Линия  $(\partial \delta / \partial p)_T = 0$  в координатах плотность — давление является естественным продолжением прямолинейного диаметра плотностей жидкости и газа в области насыщения. Вдоль линий максимумов  $C_p$  и  $\delta$  на изотермах приведенные значения этих величин  $(C_p - C_{p0})/R$  и  $\delta/v_k$  прямо пропорциональны величине  $1/(\pi - 1)$ . Вдоль линий максимумов теплоемкости и  $\delta$  на изобарах их приведенные значения линейно зависят от величины  $1/(\pi - 1)$ . Эти зависимости соблюдаются во всей исследованной области состояний вплоть до самых высоких т-р и давлений.

Резюме автора

60151. Термодинамика и магнитная структура аллотропических модификаций марганца. Уэйсс, Тауэр (Thermodynamics and magnetic structures of the allotropic modifications of manganese. Weiss R. J., Tauer K. J.), Phys. and Chem. Solids, 1958, 4, № 1—2, 135—143 (англ.)

По аналогии с предыдущей работой авторов (РЖХим, 1957, 26070), посвященной Fe, исследованы 4 аллотропич. модификации Mn. По взятым из литературы эксперим. данным свободная энергия разделена на 3 части: энергию решетки, электронную и магнитную (спиновую) компоненты; соответственно разделяются энтропия и энтальпия. Вычислены разности свободных энергий различных модификаций  $G^B - G^A$ ,  $G^Y - G^B$ ,  $G^S - G^B$ ,  $G^S - G^Y$ , как функции т-ры. Из хода кривых явствует, что при низких т-рах высокотемпературная объемноцентр.  $\delta$ -фаза становится опять стабильной. На основании полученных данных обсуждается роль отдельных составляемых свободной энергии в различных фазах в связи с электронной структурой Mn.

В. Урбах

60152. Тепловые эффекты при плавлении в тройной системе свинец — олово — висмут. II. Расчет теплот фазовых переходов для тройных металлических сплавов. Гершман Р. Б., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 258—261 (рез. англ.)

В «конфигурационном приближении» получены выражения для полных конфигурационных теплот плавления  $Q_k$  и теплот перехода через эвтектик. поверхности для случая тройной системы с полной растворимостью в жидкой фазе, ограниченной растворимостью в твердой фазе и образованием тройной эвтектики. Рассчитанные  $Q_k$  удовлетворительно согласуются с экспериментальными для системы Pb—Sn—Bi (расчет выполнен для сечений, соответствующих содержанию Bi 5, 40, 50 и 60 ат. %). Необходимые для расчета энергетич. константы определены из эксперим. теплот фазовых переходов. Теплота нагрева в области

расслоения определялась по уравнению  $Q_n = (C_1 + C_2)\Delta T$ , где  $C_1$  и  $C_2$  — средние теплоемкости сплава в твердой и жидкой фазе,  $\Delta T$  — температурный интервал расслоения. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 49532.

Ю. Кесслер

60153. Спектроскопическое наблюдение фазового перехода первого рода и явления закалки калийно-хромовых квасцов. Кутюр (Observation spectroscopique d'un changement de phase discontinu et d'un phénomène de trempe dans l'alun de chrome et de potassium. Couture Lucienne), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 5, 515—517 (франц.)

Исследование спектра поглощения (в оптич. области) позволило подтвердить ранее обнаруженный (Bleaney B., Proc. Roy. Soc., 1950, A204, 203) фазовый переход первого рода у калийно-хромовых квасцов при 60° К. Быстрое охлаждение от 190 до 22° К за несколько минут закаливает кристалл: фазовый переход не происходит и кристалл неограниченно долго остается в метастабильном состоянии. Резюме автора

60154. Разработка методики измерения поглощения ультразвуковых волн в области перехода жидкости — твердое тело. Кошкин Н. И., Горбунов М. А. В сб.: Применение ультразвука к исслед. вещества. Вып. 6. М., 1958, 199—208

Описываются различные варианты импульсного метода изучения поглощения ультразвука (частота порядка  $10^6$  гц) в жидкостях при т-рах, непосредственно примыкающих к т-ре кристаллизации. Формулированы условия, обеспечивающие применение импульсного метода для исследования свойств в-ва в области перехода из жидкого в твердое кристаллич. состояние: 1) применение твердой акустич. линии задержки, 2) использование двух кварцевых преобразователей для сокращения акустич. пути, 3) работа на миллиметровых расстояниях. Описана стеклянная измерительная камера, обеспечивающая равномерность процесса кристаллизации по всему объему камеры, возможность непосредственного наблюдения за течением процесса и исключающая возможность хим. взаимодействия исследуемой жидкости со стенками камеры. Рекомендуется фиксирование двух серий измерений при различных расстояниях между излучающим и приемным кварцами. При этом необходимо фиксировать для обеих серий измерений одинаковое начальное значение зондирующего импульса. Измерения следует производить при т-рах, отличающихся от т-ры кристаллизации на 1—1,5°. Графически изображены результаты измерения коэф. поглощения звука в бензоле при частоте 6,35 Мгц в интервале т-р 4—8°.

Б. Кудрявцев

60155. Природа образования капелек и льдинок в условиях больших пересыщений. Никандров В. Я., Тр. Гл. геофиз. обсерв., 1958, вып. 73, 3—11. Детально рассмотрено равновесие сил притяжения — отталкивания при взаимодействии молекул воды, а также образование комплексов из нескольких молекул пара. Сделано допущение о применимости ф-лы Томсона для зародышей кристаллов льда, содержащих  $> 3$  молекул  $H_2O$ , и для зародышей капелек воды, содержащих  $> 4$  молекул. Сформулированы физ. условия образования зародышей льда у поверхности твердой углекислоты.

М. Баранав

60156. О поведении высококипящих веществ при конденсации. Гюнтер (Zum Kondensationsverhalten hochsiedender Substanzen. Günther K. G.), Z. Phys., 1957, 149, № 5, 538—549 (нем.)

Путем интерферометрич. измерений толщины слоя конденсата исследована скорость конденсации паров  $SiO$  и  $B_2O_3$  на железных пластинах, имеющих т-ру от 50 до 600°. Установлена зависимость отношения числа конденсирующихся молекул  $n_c$  к числу испаряющихся  $n_i$  от

т-ры Т: л-тра, при к-ва./моль п-ва./моль. l. Исследован = (n<sub>c</sub> — n<sub>i</sub>) объяснения хаизма ко

60157. Иман (Т. Brit. J. Вычисл. капель к измерения росина, в тровальном лами 9,1 рившего с величин

60158. А-рость з of cool Biondyn Для ус-тий — ск-рассмотр лизирова-процессе вые т-ра-когда же-ма сост-процессе-венно с-образова-льда, об-мере при-чем кри-60159.

сон- mation 1958, 0587. Опыт-ды спос-—41°). нальна-скорост-выше — более-привод-дя, а в-нок. О-вания-ключае-дринжен-цесса а-агрегат-нии из-ков. В-денсаци-цы мо-чайши-вания-полож-ного ч-сей, к-денсаци-что в-капель-зарод-роды



т-ры  $T$ :  $n_+/n_- = \exp[-E/RT(1/T_g - 1/T)]$ , где  $T_g$  — т-ра, при которой  $n_+ = n_-$ .  $E$  для  $\text{SiO}$  составляет 4320 кал/моль при  $T < 360^\circ$ ; для  $\text{B}_2\text{O}_3$  при  $T < 350^\circ$   $E = 4050$  кал/моль. При больших т-рах  $E$  для  $\text{SiO}$  зависит от  $n_+$ . Исследована также зависимость фактора конденсации  $a = (n_+ - n_-)/n_+$  от плотности потока молекул  $n_+$ . Дано объяснение найденных закономерностей, исходя из механизма конденсации на поверхности кристалла.

М. Баранаев  
60157. Испарение разбрызганной жидкости. Джарман (The evaporation of sprays. Jarman R. T.), Brit. J. Appl. Phys., 1958, 9, № 4, 153—154 (англ.)

Вычислена и измерена скорость испарения системы капель керосина, разбрызганного с самолета. Полевые измерения проведены путем улавливания капель керосина, вылитого с высот 10—100 м, на листы фильтровальной бумаги, разложенные на земле с интервалами 9,1 м. Результаты определений кол-ва испарившегося керосина удовлетворительно согласуются с величинами, вычисленными по полуэмпирич. ф-лам.

М. Баранаев  
60158. Анализ понятий: скорость охлаждения и скорость замерзания. Люйе (An analysis of the notions of cooling and of freezing velocity. Luyet B. J.), Biodynamica, 1957, 7, № 153—155, 293—335 (англ.)

Для устранения путаницы в определениях понятий — скорость охлаждения и скорость замерзания — рассмотрен процесс образования льда и вновь проанализированы кривые охлаждения и замерзания. Если процесс охлаждения не включает замерзания, то кривые т-ра — время носят экспоненциальный характер; когда же имеет место замерзание, кривые т-ра — время состоят из пяти участков: двух, — отражающих процессы охлаждения, и трех, — связанных соответственно с началом, развитием и завершением процесса образования льда. Кривые, показывающие кол-во льда, образующегося в единицу времени, в большей мере пригодны для изучения скорости замерзания, чем кривые т-ра — время.

М. Подоба  
60159. Новое в физике образования дождя. Мейсон (New developments in the physics of rain formation. Mason B. J.), Brit. Waterworks Assoc. J., 1958, 40, № 317, 71—77 (англ.)

Опытным путем установлено, что мелкие капли воды способны к значительному переохлаждению (до  $-41^\circ$ ). При этом т-ра замерзания капель пропорциональна величине логарифма их объема при постоянной скорости охлаждения. Наличие в облаке при т-рах выше  $-10^\circ$  различных центров конденсации, а при более низких т-рах — мельчайших зародышей льда приводит к образованию в первом случае капель дождя, а во втором — к образованию снежинок или льдинок. Описываются два возможных механизма образования крупных капель дождя, один из которых заключается в коалесценции мелких капель при продвижении их внутри облака, а другой состоит из процесса образования в верхних слоях облака крупных агрегатов льда и снега, плавающих затем при падении их в толще нижних, более нагретых слоев облаков. В качестве вероятных источников центров конденсации по первому механизму указываются частицы морской соли, дыма, пыли, а по второму — мельчайшие частицы льда, образующиеся при растрескивании замерзающих крупных капель. Последнее предположение основывается на наличии в осадках большого числа капель, не имеющих посторонних примесей, которые могли бы быть приняты за центры конденсации. Кроме того, прямые измерения показали, что в облаке, среди большого кол-ва переохлажденных капель тумана наблюдаются ледяные кристаллики, зародыши крупных агрегатов. Число этих ледяных зародышей мало при т-рах выше  $-10^\circ$  (около 1 зароды-

ша на 100 л объема). С понижением т-ры число зародышей возрастает приблизительно логарифмически. В качестве центров образования конденсации в облаке использовались  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{AgJ}$  и  $\text{CuSO}_3$ .

Л. Громов  
60160. Определение взаимодействия веществ в растворе по температуре кристаллизации растворителя. Фалков Я. А., Черногоренко В. Б., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 1, 13—22

Изложение вопроса по исследованию взаимодействия двух в-в, растворенных в индифферентном р-рителе. Библ. 34 назв.

Л. Резницкий  
60161. Построение диаграмм состояния многокомпонентных металлических систем по методу оптимальных проекций. Перельман Ф. М., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 630—636. Дискус., 654—658

Излагается способ построения ориентировочных диаграмм плавкости шестикомпонентных систем, на основе данных о тройных составляющих системах. Найдено, что для этого достаточно располагать диаграммами плавкости 12 тройных систем из числа 20, входящих в состав шестерной, при условии применения оптимальной проекции гексагона на плоскости чертежа. Способ иллюстрируется на примере системы  $\text{Fe-Ni-Cr-Mn-Co-Cu}$ . Так как из ее тройных систем исследовано только 8, то ориентировочную диаграмму плавкости можно построить лишь для шестикомпонентных сплавов, обогащенных Fe и Ni. Расчет, произведенный на основе этой диаграммы, был подтвержден экспериментально. Т-ра плавления сплава, состава 25% Fe + 50% Ni + 3% Cr + 3% Mn + 9% Co + 10% Cu =  $1392^\circ$  (расчетная  $1397-1398^\circ$ ).

Ф. Перельман  
60162. Методы расчета свойств пятерных систем по данным для двойных систем. П. Громаков С. Д., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 232—257 (рез. англ.)

Даны ур-ния для определения зависимости свойств от состава в пятерных взаимных системах двух типов: из восьми солей (четыре катионов и двух анионов) и из девяти солей (трех катионов и трех анионов). Вывод этих ур-ний основан на том, что пятерные системы изображаются с помощью соответствующих четырехмерных фигур, которые располагают относительно системы координат таким образом, чтобы координатные оси —  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $n$  — были направлены вдоль четырех ребер фигуры, сходящихся в одной из ее вершин. Конц-ии компонентов затем выражают, как функции координат фигуративных точек, изображающих различные составы. После этого каждой фигуративной точке приписываются значения свойств, на основе данных об изменениях этих свойств в двойных системах, образуемых исходными компонентами. При этом предполагается, что свойства изменяются в двойных системах непрерывно, а с увеличением числа компонентов — аддитивно, в зависимости от состава. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 45923.

Ф. Перельман  
60163. К вопросу о расчете диаграмм плавкости бинарных систем. Каменецкая Д. С., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 607—610. Дискус., 654—658

Краткий обзор работ по расчетам диаграмм состояний. Библ. 17 назв.

60164. К вопросу о теории диаграмм состояний многокомпонентных систем. Корнилов И. И. Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 571—584; Дискус., 601—606  
Исследование многокомпонентных металлич. систем с применением геометрич. методов значительно облегчается склонностью металлов и их соединений образовывать твердые р-ры, которые можно объединить под общим термином «металлидные твердые р-ры». Ni дает твердые р-ры (непрерывные или ограниченные) с 51 элементом. Возможность возникновения многокомпонентных твердых р-ров доказана экспериментально. Синтезированные на основе Ni спла-





Путем анодного растворения сплавов состава (в %): Fe 98,99, Ti 1,02 и Fe 83,0, Ti 16,73 в 2%-ной (по объему) HCl, при плотности тока 0,1 а/см<sup>2</sup> выделена фаза Fe<sub>2</sub>Ti. Приведены данные микрохим. анализа Fe—Ti анодных порошков. Результаты рентгеноструктурного анализа выделенных порошков подтверждают наличие соединения Fe<sub>2</sub>Ti, имеющего гексагон. решетку с параметрами  $a$  4,769 Å,  $c$  7,745 Å,  $c/a$  1,624. А. З.

60173. Исследование диаграммы состояния медь—титан. Вигдорович В. Н., Крестовников А. Н., Малцев М. В., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1958, № 2, 145—148

Методом зонной перекристаллизации и термич. анализом доказано наличие эвтектич. превращения  $L \rightarrow \alpha + \beta$  в системе Cu—Ti, протекающего при  $870 \pm 1^\circ$ . Состав эвтектич. точки 17,1% Ti. Методом измерения микротвердости определена растворимость Ti в Cu; максим. растворимость при т-ре эвтектич. горизонтали составляет 7,4% Ti. Имеется интервал гомогенности, соответствующий интерметаллиду  $\beta$  (Cu<sub>2</sub>Ti), нижняя граница которого составляет при т-ре эвтектики  $\sim 19,6\%$  Ti; микротвердость соединения равна  $370 \pm 15$  кг/мм<sup>2</sup>. Приведен вариант медного угла диаграммы состояния системы Cu—Ti (до 20% Ti).

А. Золотаревский  
60174. О выделении олова из твердых растворов свинец—олово. III. Измерение удельной теплоемкости сплавов, состоящих при комнатной температуре, с различным содержанием олова. Нодзато (Nozato Ryoichi), Нихон киндзюку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 9, 565—569 (японск.; рез. англ.)

Исследовались сплавы с 4—15% Sn. В сплавах с  $> 8\%$  Sn теплота растворения Sn в твердом Pb(Q) увеличивается до своей конечной величины в 2 стадии. Скорость 1-й стадии наблюдению не поддается. 2-я стадия описывается кинетич. ур-нием  $p = KVt + C$ , где  $p$  определяется отношением Q при данном времени старения  $t$  к Q конечному,  $K$  и  $C$  — составом сплава; величина  $K$  уменьшается пропорционально конц-ии Sn и равна нулю при  $\sim 6\%$  Sn. Сообщение II см. РЖМет, 1957, 10801.

60175. Диаграмма состояния системы титан—олово. Петроковский, Фринк (A constitution diagram for the alloy system titanium-tin. Pietrowsky Paul, Frink Ellis P.), Trans. Amer. Soc. Metals, 1957, 49, 339—358 (англ.)  
См. РЖМет, 1958, 8127.

60176. Структурные превращения в системе индий—галлий—свинец. Рейнор, Грехэм (The constitution of the system indium + thallium + lead, with reference to structural transformations. Raynor G. V., Graham J.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 2, 161—173 (англ.)

Исследование проводилось методами микро- и рентгеноструктурного анализов. In—Tl сплавы с 18—23 ат.% Ti претерпевают сдвиговое превращение: ГЦК  $\beta$ -фазы в гранецентрированную тетрагональную  $\alpha$ -фазу. Метастабильные 2-фазные сплавы могут быть получены для составов в интервале 22,5—25 ат.% Tl. В системе In—Pb происходит аналогичное превращение между двумя гранецентрированными тетрагональными фазами ( $\alpha$  и  $\gamma$ ). Метастабильные 2-фазные сплавы существуют при комнатной т-ре для составов в интервале 12,5—14 ат.% Pb. В тройной системе при содержании  $> 2,5$  ат.% Pb область  $\alpha + \beta$  системы In—Tl сильно расширяется.  $\alpha + \gamma$  область не обнаружена для сплавов, содержащих  $> 5,5$  ат.% Tl. Имеется 3-фазная область  $\alpha + \beta + \gamma$ . В областях  $\alpha + \beta$  и  $\beta + \gamma$  установлено примерное расположение коннод. Определены постоянные решетки для тройных сплавов на основе In.

Л. Вульф

60177. Исследование системы титан—железо—углерод. 1. Система титан—железо. 2. Мураками, Кимура, Нисимура (Murakami Yōtarō, Kimura Hirozō, Nishimura Yoshio), Нихон киндзюку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 11, 665—669; 669—673 (японск.; рез. англ.)

1. В системе Ti—Fe микроскопически и рентгенографически изучена область существования твердых р-ров металлич. соединений TiFe и TiFe<sub>2</sub>. Область TiFe простирается от 52 до 54 вес.% Fe; растворимость TiFe почти не меняется с т-рой, параметры решетки уменьшаются с увеличением конц-ии Fe. Границы области TiFe<sub>2</sub> 68,5—77% Fe при 1300°, с падением т-ры границы суживаются. Параметры TiFe<sub>2</sub> ( $c$  и  $a$ ) уменьшаются с увеличением содержания Fe при сохранении приблизительно постоянства  $c/a$  (1,633).

2. В системе Ti—Fe—C, изученной микроскопически и рентгенографически, обнаружены твердые фазы: твердые р-ры  $\alpha$  и  $\beta$ , богатые Ti, графит,  $\delta$ -фаза (карбид Ti), TiFe, TiFe<sub>2</sub> и богатые Fe твердые р-ры  $\alpha$  и  $\gamma$ . Тройных соединений не обнаружено.  $\delta$ -фаза простирается от 13 до 20 вес.% C, максим. растворимость Fe в этой фазе  $\sim 15\%$ . Содержание C оказывает большее влияние на параметры решетки, чем содержание Fe. Границы области TiFe 52—54% Fe, максим. растворимость  $C < 0,1\%$  Fe. Область TiFe<sub>2</sub> 69—77% Fe, максим. растворимость C в TiFe<sub>2</sub> составляла  $< 0,2\%$  C.  $\delta$ -фаза находится в равновесии с  $\alpha$ - или  $\beta$ -Ti, TiFe, TiFe<sub>2</sub>,  $\alpha$ - или  $\gamma$ -Fe и графитом. Обнаружены 2 квазибинарные эвтектич. р-ции: жидкость  $\approx \delta + \text{TiFe}_2$  и жидкость  $\approx \delta + (\text{Fe})_\alpha$ .

Резюме авторов

60178. Исследование диаграммы равновесия титан—хром—алюминий. Корнилов И. И., Михеев В. С., Чернова Т. С., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 786—796. Дискус., 815—839

Термическим анализом и изучением микроструктуры, твердости, электросопротивления и его температурного коэф. изучены сплавы Ti—Cr—Al. Построены фазовые диаграммы для т-р 1100, 1000, 800, 600 и 20° сплавов, содержащих до 50% Cr и Al. Найдены следующие фазы: твердые р-ры Al и Cr в  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ti; твердый р-р на основе TiAl,  $\gamma'$ ; твердый р-р на основе Ti<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>,  $\gamma$ . Установлено, что область твердых р-ров  $\alpha$ -Ti при обычной т-ре простирается до 1,5% Cr при 20% Al, а область  $\gamma'$ -фазы — до  $\sim 0,8\%$  Cr при 38% Al. Изучены т-ры превращений для сплавов разрезов Cr: Al = 3:1 и Cr: Al = 1:3.

Д. Агеева

60179. Система железо—хром—углерод. Бунгардт, Кунце, Хорн (Untersuchungen über den Aufbau des Systems Eisen—Chrom—Kohlenstoff. Bungardt Karl, Kunze Ernst, Horn Elisabeth), Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, 29, № 3, 193—203. Diskuss., 203 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследование системы Fe—Cr—C в области до 38% Cr и 4% C производилось методами металлографич., дилатометрич., рентгеноструктурного и хим. анализов. Установлены 3 перитектич. р-ции:  $\alpha + \text{расплав} \approx \gamma + \text{M}_{23}\text{C}_6$ ;  $\text{M}_{23}\text{C}_6 + \text{расплав} \approx \gamma + \text{M}_7\text{C}_3$ ;  $\text{M}_7\text{C}_3 + \text{расплав} \approx \gamma + \text{M}_3\text{C}$ . Тройной эвтектики не обнаружено.  $\gamma$ -Область простирается при 1275° до 22% Cr и 0,6% C. Минимум петли  $\gamma$ -области системы Fe—Cr найден при 6,5% Cr. Построено пространственное изображение Fe—угля системы.

Л. Вульф

60180. Исследование системы Ni—Cr—NiAl. Корнилов И. И., Минц Р. С., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 3, 699—707. Дискус., 722—728

Исследованы микроструктура, твердость, тепловое расширение, электросопротивление и его температурный коэф. сплавов системы Ni—Cr—NiAl по разрезам с 5, 10 и 15% Cr. Намечены фазовые области при 1200 и 950°. Верхней границей существования соеди-

нения  $\text{Ni}_3\text{Al}$  при содержании  $\text{Cr}$  15% является О. Г. 1200°.

60181. Влияние изоморфных примесей на пьезоэлектрические и диэлектрические свойства титаната бария. Жуков О. К., Тр. Воронежск. ун-та, 1957, 60, № 3, 13—21

Исследовано влияние изоморфных примесей на пьезоэлектрич. (ПЭ) и диэлектрич. (ДЭ) свойства  $\text{BaTiO}_3$  (I) в системах I —  $\text{SrTiO}_3$  (II) и I —  $\text{PbTiO}_3$  (III). Изучено влияние добавки II на величины эффективных пьезомодулей ( $\bar{d}_{ik}$ ) и ДЭ проницаемость ( $E$ ) I. При добавке до 9% II  $\bar{d}_{31}$  и  $\bar{d}_{33}$  уменьшаются в  $\sim 2$  раза. При дальнейшем увеличении II в смеси значения  $\bar{d}_{ik}$  слегка увеличиваются, а затем снова падают. Введение II до 10% заметно не влияет на величину  $E$ ,  $> 10\%$  резко ее повышает, что связано с приближением точки Кюри ( $\Theta$ ) к комнатной т-ре (для смеси с 30% II  $\Theta = 19^\circ$ ). В системе I—III увеличение содержания III (0,25—33,5%) последовательно снижает значения  $\bar{d}_{31}$ ,  $\bar{d}_{33}$  и  $E$ . Сделан вывод, что активным сегнетоэлектриком является только I, так как добавки II и III снижают величины  $\bar{d}_{ik}$ . Отмечена полезность примесей II и III, позволяющая регулировать т-ру спекания и получать образцы с заданными ПЭ и ДЭ свойствами. Примеси в II и III (до 5%) не сказываются на стабильности ПЭ свойств. Добавление одинаковых по весу примесей II и III оказывает равное и противоположное по знаку влияние на положение  $\Theta$ . В интервале частот от 50 кГц до 15 мГц  $E$  и tg угла ДЭ потеря не зависят от частоты, с уменьшением содержания II tg угла потерь уменьшается. Л. Виттинг

60182. I. Диаграммы плавления некоторых двойных систем из гидроксидов и солей щелочных металлов.

Решетников Н. А., Вилутис Н. И., Ж. неорг. химии, 1958, 3, № 2, 366—377

Термографическим и визуально-политермич. методами исследованы системы  $\text{KOH} - \text{KNO}_3$ ,  $\text{NaOH} - \text{NaNO}_2$ ,  $\text{KOH} - \text{K}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$ . В системе  $\text{KOH} - \text{KNO}_3$  образуется соединение  $\text{KOH} \cdot \text{KNO}_3$  (I), т. пл.  $236^\circ$ . Со стороны  $\text{KNO}_3$  имеются твердые р-ры с предельным содержанием  $\text{KOH}$  при  $214^\circ$  10 мол.%, предполагается также образование твердых р-ров на основе I. В системе  $\text{NaOH} - \text{NaNO}_2$  образуются  $\text{NaOH} \cdot \text{NaNO}_2$ , т. пл.  $266^\circ$ . Система  $\text{KOH} - \text{K}_2\text{CrO}_4$  исследовалась при т-рах  $> 190^\circ$  и содержании  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  до 55—60 мол.%, она имеет эвтектику при  $360^\circ$  и 14,5 мол. %  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . В системе  $\text{NaOH} - \text{KNO}_3$  имеет место непрерывный ряд твердых р-ров, несмотря на большую разницу в радиусах катионов (36%) и анионов (76%), что авторы объясняют мозаичной структурой образующейся твердой фазы. Обсуждается вопрос о характере взаимодействия в двойных безводн. солевых системах с общим катионом и различными анионами. Н. Афонский

60183. Фазовые равновесия в системе  $\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ .

Катнак, Хаммел (Phase equilibria in the system  $\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ . Katnack Fred L., Hummel F. A.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 3, 125—133 (англ.). Система  $\text{ZnO}$  (I) —  $\text{P}_2\text{O}_5$  исследована методами дифференциального термич. и рентгенофазового анализа. Исследования проводились в области составов от I до  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  (II). Установлено образование конгруэнтно плавящихся соединений  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , т. пл.  $1060 \pm 8^\circ$ , обратимое полиморфное превращение при  $942^\circ$ ,  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , т. пл.  $1017^\circ$ , обратимое полиморфное превращение при  $132 \pm 8$  и II с т. пл.  $872^\circ$ . II на воздухе претерпевает необратимое превращение в интервале  $600 - 700^\circ$ , связанное с растрескиванием. В ранее опубликованной работе (Smith A. L., J. Electrochem. Soc., 1951, 98, 363) не указывается на полиморфные модификации  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ . Л. Резницкий

60184. Исследование двойной системы, образованной хлористым нитрозилем и четыреххлористым кремнием. Девен, Перро (Etude du système binaire formé par le chlorure de nitrosyle et le tétrachlorure de silicium. Devin Claude, Perrot Roger), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 6, 950—952 (франц.).

Визуально-политермическим методом исследована система  $\text{NOCl} - \text{SiCl}_4$ . Обнаружено соединение  $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$  с инконгруэнтной т. пл.  $-64,1^\circ$ . Наблюдается область расслаивания с т-рой монотектики  $-63,4^\circ$  с составом равновесных жидких фаз 20 и 83 вес. %  $\text{SiCl}_4$ . Приводится положение бинодальной кривой. Примерная верхняя граница области расслаивания  $-54^\circ$ .

Н. Паулюкс

60185. Изоморфизм тетрагалогенидов IV группы. IV. Равновесие твердое тело — жидкое в системах  $\text{TiCl}_4 - \text{SiCl}_4$  и  $\text{SnCl}_4 - \text{SiCl}_4$ . Закман, Шаф, Арнольд (Isomorphiebeziehungen zwischen Tetrahalogeniden der IV Gruppe. IV. Die Erstarrungsgleichgewichte der Systeme  $\text{TiCl}_4 - \text{SiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4 - \text{SiCl}_4$ . Sackmann Horst, Schaaf Helmut, Arnold Heinrich), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 294, № 3—4, 120—128 (нем.).

Методами термич. анализа изучены диаграммы плавления систем  $\text{TiCl}_4 - \text{SiCl}_4$  (I) и  $\text{SnCl}_4 - \text{SiCl}_4$  (II). В обоих случаях установлено существование широкой области твердых р-ров на стороне  $\text{TiCl}_4$ . Отнесение системы I к простому эвтектич. типу (Nasu N., Bull. Chem. Soc. Japan, 1933, 8, 195) ошибочно, но в обоих случаях возможно существование разрыва непрерывности твердых р-ров вблизи  $\text{SiCl}_4$ . В системе II возможно наличие минимума. Положение кривых солидуса определено приблизительно. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 27895.

Ю. Кесслер

60186. Фазовые равновесия в расплавленных солевых системах фторид щелочного металла — тетрафторид урана. I. Системы  $\text{LiF} - \text{UF}_4$  и  $\text{NaF} - \text{UF}_4$ . Бартон, Фридман, Граймс, Инсли, Мур, Тома (Phase equilibria in the alkali fluoride — uranium tetrafluoride fused salt systems: I. The systems  $\text{LiF} - \text{UF}_4$  and  $\text{NaF} - \text{UF}_4$ . Barton C. J., Friedman H. A., Grimes W. R., Insley H., Moore R. E., Thomas R. E.), J. Amer. Ceram. Soc., 1958, 41, № 2, 63—69 (англ.).

Методами простого и дифференциального термич. анализа, закалки, оптич. идентификации твердых фаз, рентгеноструктурного и визуально-политермич. анализов исследованы системы  $\text{LiF} - \text{UF}_4$  и  $\text{NaF} - \text{UF}_4$  при т-рах  $> 300^\circ$ . В системе  $\text{LiF} - \text{UF}_4$  установлено образование только инконгруэнтно плавящихся соединений с перитектич. точками (в скобках указаны мол. %  $\text{UF}_4$  и т-ра в  $^\circ\text{C}$ ):  $4\text{LiF} \cdot \text{UF}_4$  (I) (276; 500),  $7\text{LiF} \cdot 6\text{UF}_4$  (II) (40; 610) и  $\text{LiF} \cdot 4\text{UF}_4$  (57; 775); эвтектика I + II (27; 490). При  $470^\circ$  I распадается на  $\text{LiF}$  и II. При закалке образцов с 20—32 мол. %  $\text{UF}_4$  от т-ры  $> 490^\circ$  образуется метастабильная фаза вероятного состава  $3\text{LiF} \cdot \text{UF}_4$ . В системе  $\text{NaF} - \text{UF}_4$  установлено образование конгруэнтно плавящихся соединений  $3\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$  (III) ( $629^\circ$ ) и  $7\text{NaF} \cdot 6\text{UF}_4$  (IV) ( $718^\circ$ ), инконгруэнтно плавящихся соединений  $2\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$  (V) и  $5\text{NaF} \cdot 3\text{UF}_4$  (VI) с перитектич. точками (32,5; 648 и 37; 673 соответственно) и эвтектик (21,5; 618,28; 623 и 56,880). В твердой фазе существует соединение  $\text{NaF} \cdot 2\text{UF}_4$ , распадающееся при  $660^\circ$  на IV и  $\text{UF}_4$ . III имеет полиморфное превращение при  $528^\circ$ , при  $497^\circ$  оно распадается на  $\text{NaF}$  и V. При  $630^\circ$  VI распадается на V и IV. Отрицается соединение  $\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$ , полиморфизм V и наличие области твердых р-ров от 33,3 до 40 мол. %  $\text{UF}_4$ , найденные ранее (Zachariasen W. H., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2147). Указанная тем же автором  $\alpha$ -модификация V в действительности является VI, а  $\gamma$ -V метастабильна. Ю. Кесслер



60187. Доказательство существования химического соединения  $11\text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$  на основании некоторых физико-химических свойств 2-компонентной системы  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ . Чэнь Гуан-юань, Юэ цзиньшу, 1957, № 10, 24—32 (кит.).

60188. Синтез спуррита и реакция волластонит + кальцит  $\neq$  спуррит + двуокись углерода. Татл, Харкер (Synthesis of spurrite and the reaction wollastonite + calcite  $\neq$  spurrite + carbon dioxide. Tuttle O. F., Harker R. I.), Amer. J. Sci., 1957, 255, № 3, 226—234 (англ.).

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1957, 22329), изучено равновесие р-ции  $2\text{CaSiO}_3$  (волластонит, I) +  $3\text{CaCO}_3$  (кальцит, II)  $\neq 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$  (спуррит, III) +  $\text{CO}_2$ , причем использован III, впервые полученный синтетически, при исследовании системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ . Получена моновариантная кривая  $p-T$ ; при давлении  $\sim 333$  атм р-ция идет при  $1000^\circ$ . На основании теоретич. представлений построены гипотетич. диаграммы вероятного расположения  $p-T$ -кривых выше пятерной точки сосуществования фаз (Коржинский Д. С., Зап. русск. минералог. об-ва, 1937, 66, 385) I, II, III,  $\text{CO}_2$  и получающегося из III тилленита (IV) возможного состава  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{CaCO}_3$ . Из диаграмм следует, что IV может иметь поле стабильного существования выше  $p-T$ -кривой, в области более низких т-р. Тот факт, что IV до сих пор не получен синтетически, по мнению авторов, свидетельствует, что либо а) неправолен предполагаемый состав IV и наблюдаемый распад III метастабилен, б) полученная  $p-T$ -кривая может оканчиваться в пятерной точке равновесия фаз. И. Соколова

60189. Система  $\text{CaO} - \text{MnO} - \text{CO}_2$ . Образование твердых растворов и термическое разложение. Голдсмит, Граф (The system  $\text{CaO} - \text{MnO} - \text{CO}_2$ : solid solution and decomposition relations. Goldsmith Julian R., Graf Donald L.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 11, № 4, 310—334 (англ.).

Детально изучена система  $\text{CaO} - \text{MnO} - \text{CO}_2$ . Доказано существование непрерывных твердых р-ров между  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$  выше  $550^\circ$  при давлениях  $\text{CO}_2$ , достаточных для того, чтобы предотвратить разложение. Ниже этой т-ры в части системы, близкой к ординате марганца, наблюдается разрыв растворимости. При  $t \leq 400^\circ$  экспериментирование затруднено из-за малых скоростей р-ции. Опыты проводились сухим методом при высоких т-рах и давлениях  $\text{CO}_2$  до 2000 атм с  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в качестве флюса и гидротермальным методом при низких т-рах. Для р-ции  $\text{MnCO}_3 \neq \text{MnO} + \text{CO}_2$  (1) при  $375-575^\circ \lg p$  (фунт/дюйм<sup>2</sup>) =  $-5740/T + 10,014$  при  $575-775^\circ \lg p$  (фунт/дюйм<sup>2</sup>) =  $-10320/T - 11,910 \lg T + 50,289$ .  $\Delta H$  р-ции (1)  $375-750^\circ$  имеет значения от 25,5 до 26,6 ккал/моль. Рентгеновским методом определены константы гексагона. ячейки родохрита:  $a$  4,7768,  $c$  15,664 А. Т. Шапкина

60190. IV. Взаимодействие титанатов и фосфатов калия при кристаллизации из расплавов. Исследование тройных систем  $\text{K}_2\text{TiO}_3 - \text{K}_3\text{P}_2\text{O}_7 - \text{TiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{TiO}_3 - \text{K}_3\text{P}_2\text{O}_7 - \text{K}_3\text{PO}_4$ . V. Взаимодействие титанатов и силикатов натрия при кристаллизации из расплавов. Исследование тройной системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{TiO}_3 - \text{TiO}_2$ . VI. Взаимодействие титанатов и пирофосфатов калия и лития при кристаллизации из расплавов. Беляев И. Н., Сигида Н. П., Ж. неорг. химии, 1958, 3, № 2, 425—432; 433—439; 440—446.

IV. Визуально-политермическим методом изучена поверхность ликвидуса систем  $\text{K}_2\text{TiO}_3$  (I) —  $\text{K}_3\text{P}_2\text{O}_7$  (II) —  $\text{TiO}_2$  и I—II —  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (III). Установлено, что третья фаза на линии ликвидуса системы I—II представляет собой III, образующийся по схеме:  $x\text{K}_2\text{TiO}_3 + y\text{K}_3\text{P}_2\text{O}_7 = 2y\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{Ti}_x\text{O}_{(2x+1)}$  (или  $x\text{TiO}_2$ ); аналогичное взаимодействие предполагается и для систе-

мы  $\text{Na}_2\text{TiO}_3 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (РЖХим, 1957, 29941). В системах с участием титанатов и пирофосфатов Na и K имеет место переход пирофосфатов в ортофосфаты, а титанатов — в более кислые титанаты, чем исходные или в  $\text{TiO}_2$ .

V. Визуально-политермическим методом на линии ликвидуса системы  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  (I) —  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (II) обнаружены инконгруэнтно плавящиеся при  $982$  и  $975^\circ$   $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы, ориентировочного состава  $\alpha\text{-}13\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\beta\text{-}13\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ . Исследование поверхности ликвидуса части тройной системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  показало, что система I—II является нестабильным сечением тройной системы, состав  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз не лежит на сечении I—II; подтверждено существование соединения  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ . Авторы считают, что двойные системы типа AX — AY, в которых третьи фазы не являются соединениями компонентов, встречаются главным образом среди систем, образованных солями к-т, склонных к полимеризации, напр., силикаты, пирофосфаты и др.

VI. Изучена часть поверхности ликвидуса системы Li, K|| $\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{TiO}_2$ . Боковые стороны системы — двойные системы из пирофосфатов и титанатов — являются нестабильными сечениями более сложной системы, вследствие чего изученная система в целом представляет собой нестабильный элемент системы  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ || $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ . Часть III см. РЖХим, 1958, 7161.

Н. Афонский  
60191. Гидраты бихромата магния. Коста, Хартфорд (Magnesium dichromate hydrates. Costa Raymond L., Hartford Winslow H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 1809—1811 (англ.).

Методом изотермич. растворимости при т-рах  $30-82^\circ$  и термич. анализа с оптич. и рентгенографич. исследованием кристаллов и определением теплоты растворения исследована система  $\text{MgCr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ . Установлено новое соединение  $\text{MgCr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (I), стабильное при обычной т-ре, а также подтверждены прежние данные (Hartford W. H. J. Amer. Chem. Soc. 1946, 68, 2192) относительно существования  $\text{MgCr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (II). Соединение II не отмечено перегибом кривой растворимости, теплота его образования не превышает  $0,2 \pm 0,06$  ккал/моль при  $26^\circ$ . Поэтому можно только приблизительно определить т-ру его образования, как  $48,5 \pm 0,5^\circ$ . Кристаллографич. характеристики соединений: I — орторомбич.,  $a$  11,9;  $b$  12,42;  $c$  7,71 А; II — трикл.,  $a$  9,32;  $b$  11,9;  $c$  7,72 А;  $\alpha$   $140^\circ 40'$ ;  $\beta$   $99^\circ 13'$ ,  $\gamma$   $82^\circ 5'$ .

Д. Агеева  
60192. О щелочных солях сурьмянистой кислоты. Шольдер, Мербет (Über Alkaliantimonate (III). Scholder R., Merbeth H.), J. prakt. Chem., 1958, 5, № 5-6, 260—273 (нем.).

Исследовано при  $20^\circ$  равновесие в системе  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  при конц-ии NaOH 0—18,7 н. Стабильными донными фазами являются  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (I),  $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II),  $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_{17}$  (III) и  $\text{NaSbO}_2$  (IV). Кривая растворимости в системе ( $\approx \text{Sb}_2\text{O}_3$  на 100 мл р-ра в зависимости от мол. содержания NaOH) дает восходящие ветви для I, II и III и нисходящую ветвь для IV. При конц-ии NaOH  $< 3$  н. получены 3 кривые: для I куб. (нижележащая ветвь), I ромбич. (вышележащая ветвь) и метастабильный участок кривой растворимости II. В системе  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$  установлено наличие соединений  $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{O}_{17} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KSbO}_2$ . Соединений типа  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$  не обнаружено.

А. Золотаревский  
60193. Исследование закономерностей распределения изоморфных компонентов при кристаллизации из водных растворов с применением радиоактивных индикаторов. II. Исследование распределения компонентов в системе  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  с применением радиоактив-

ного индикатора  $Zn^{65}$ . Силантьева Н. И., Горштейн Г. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 14—19. Изучено равновесное распределение микроконцентраций примеси  $Zn$  при кристаллизации  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  (I) от  $0^\circ$  до  $30^\circ$ . Установлено, что величина равновесного коэф. распределения  $Zn$  (константа Хлопина  $D_{(Zn)/Fe}$ ) мало изменяется с  $t$ -рой и составляет при  $0^\circ$  4,7, при  $10^\circ$  5,0, при  $20^\circ$  4,3, при  $30^\circ$  4,3. Изучено равновесие в системе  $I-ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O-H_2O$  при  $20^\circ$ . Установлено, что в этой системе  $D_{(Zn)/Fe}$  изменяется от 4,1 до 3,5. Найдены две широкие области идеальности у краев диаграммы равновесия. Определены величины средних практич. коэф. распределения примеси  $Zn$  при медленной политемич. кристаллизации I в согласии с теоретич. данными. Приведены расчеты степени концентрирования примеси  $Zn$  в твердой фазе и ее уменьшения в маточном  $p$ -ре при политемич. кристаллизации I из водн.  $p$ -ров в условиях, соответствующих заводскому процессу. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 26160.

Из резюме авторов

60194. Система вода — нефелин — альбит. Теоретическое обсуждение. Мори (The system water — nepheline — albite: a theoretical discussion. Morey George W.), Amer. J. Sci., 1957, 255, № 7, 461—480 (англ.).

Теоретически рассмотрены возможные фазовые равновесия в системе вода — нефелин — альбит на основе расположения кривых  $P-T$  относительно возможных пяти или шести пяттерных точек системы. Автор предположил, что равновесными фазами будут только газ ( $H_2O$ ), жидкость, нефелин, джадеит и альбит. Приведены схематич. (кривые заменены прямыми) диаграммы пересечения кривых  $P-T$  в пяттерной точке системы: жидкость — альбит — анальцит — нефелин — джадеит. В пяттерной невариантной точке 3-компонентной системы пересекаются 5 моновариантных кривых  $P-T$ . Положение этих кривых, т. е. порядок, в котором они пересекаются в стабильной или метастабильной области, определяется составом фаз этой невариантной точки.

Е. Банашек

60195. Исследование системы  $TiCN-KCN-H_2O$  методами кристаллографическим и инфракрасной спектроскопии. Отсутствие комплексов цианида  $Ti(1+)$ . Пеннеман, Старицкий (Intra-red and crystallographic investigation of the  $TiCN-KCN-H_2O$  system; the lack of  $Ti(I)$  — cyanide complexes. Penne-man R. A., Staritzky E.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 2, 112—118 (англ.).

Исследована изотермич. растворимость при  $25^\circ$  в системе  $TiCN-KCN-H_2O$ . Образцы в запаянных трубках подвергались вращению в течение 4 дней. Для ускорения достижения равновесия и для получения мелкокристаллич. структуры применен мокрый шаровой помол, внутрь трубок помещались агатовые шарики. Твердые фазы исследовались оптич. и рентгеновскими методами. Постоянная решетка  $TiCN$  (куб.)  $a_0$   $3,994 \pm 0,001$  А. Проводились измерения ИК-спектров поглощения твердых и жидких фаз. Ввиду того что прямыми методами не удалось обнаружить ионы  $Ti(CN)_2^-$ , был применен также косвенный метод: изучен эффект добавки  $TiClO_4$  к системе  $NaCN-NaAg \cdot (CN)_2-H_2O$ . Показано, что  $TiCN: (Ti+) (CN)^- < 1$ . Полученные результаты опровергают прежние данные (Bassett H., Corbet A. S., J. Chem. Soc., 1924, 125, 1660) о существовании соединения  $KTi(CN)_2$ ; промежуточных соединений в системе не было найдено. Д. А.

60196. Исследование шестикомпонентной системы  $K^+, Na^+, Mg^{++}, Ca^{++}, SO_4^{2-} (Cl^-), H_2O$  с выводами относительно переработки калийных солей. Аутенрит (Untersuchungen im Sechs — Komponenten —

System  $K^+, Na^+, Mg^{++}, Ca^{++}, SO_4^{2-} (Cl^-), H_2O$  mit Schlussfolgerungen für die Verarbeitung der Kalisalze. Auentrieth Hans), Kali und Steinsalz, 1958, 2, № 6, 181—200 (нем.).

Исследованы равновесия растворимости гипса (I), сингенита (II), ангидрита (III), полигалита (IV) в насыщ.  $p$ -рах  $KCl$  (V) и  $NaCl$  (VI) при различных конц-ях  $MgCl_2$  (VII). Построены изотермы ( $25, 35, 55^\circ$ ), определяющие растворимость I—IV в области стабильного и метастабильного существования соответствующих твердых фаз. Обнаружена новая твердая фаза состава  $25CaSO_4 \cdot 2K_2SO_4 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 15H_2O$ , условно названная «натрийполигалит» (VIII). Приведены микрофотографии кристаллов I—IV и VIII, полученных в различных условиях. Кристаллич. фазы исследованы рентгеноструктурным и кристаллооптич. методами. Приведены дебаграммы I, II, IV, VIII и фазы состава  $5CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ . Путем измерения растворимости определены  $t$ -ры превращения I  $\rightleftharpoons$  III в системах, насыщенных V и VI, в отсутствие VII и в его 30  $M$   $p$ -ре. Установлено, что скорость осаждения I и II из пересыщ.  $p$ -ров может быть резко уменьшена путем введения малых кол-в некоторых добавок (напр., гексаметафосфата натрия). Отмечено важное технологич. значение этого факта.

Ю. Варшавский

60197. О разделении редкоземельных элементов при помощи этилендиаминатетрауксусной кислоты. V. Диаграммы растворимости систем  $NH_4[La-enta]-NH_4[Sm-enta]-H_2O$  и  $K[La-enta]-K[Sm-enta]-H_2O$  при  $0^\circ$ . Брунисхольц, Казн. VI. Система  $NH_4[Gd-enta]-NH_4[Y-enta]-H_2O$  при  $0^\circ$ . Брунисхольц, Ранден (Sur la séparation des rares à l'aide de l'acide éthylenediamine-tétraacétique. V. Les diagrammes de solubilité.  $NH_4[La-éda]-NH_4[Sm-éda]-H_2O$  et  $K[La-éda]-K[Sm-éda]-H_2O$  à  $0^\circ$ . Brunisholz G., Cahen R. VI. Le système  $NH_4[Gd-éda]-NH_4[Y-éda]-H_2O$  à  $0^\circ$ . Brunisholz G., Randin M.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 188—195; 195—199 (франц.; рез. англ.).

V. Изучены системы  $NH_4[La-enta]-NH_4[Sm-enta]-H_2O$  и  $K[La-enta]-K[Sm-enta]-H_2O$  при  $0^\circ$  (enta — этилендиаминатетраацетат). В первой системе обнаружены две твердые фазы:  $\alpha$ -фаза — смешанные кристаллы, богатые  $Sm$ ,  $NH_4[(Sm, La)-enta] \cdot 8H_2O$  и  $\beta$ -фаза, богатая  $La$ ,  $NH_4[(La, Sm)-enta] \cdot nH_2O$  ( $n$ , вероятно, 3). Обнаружена значительная область разрыва растворимости. Система относится к IV типу Розебома. Во второй системе обнаружена одна твердая фаза — смешанные кристаллы  $K[La, Sm)-enta] \cdot 8H_2O$ , отнесенная к III типу Розебома. Были также поставлены опыты с системой  $NH_4[La-enta]-NH_4[Pr-enta]-H_2O$ , то соединение  $NH_4[Pr-enta] \cdot 8H_2O$  метастабильно и в соприкосновении с маточным  $p$ -ром быстро переходит в труднофильтрующиеся гидраты и поэтому непригодно для разделения редких земель фракционированной кристаллизацией. Подобным образом ведет себя и  $Nd$ .

VI. В исследованной при  $0^\circ$  системе  $NH_4[Gd-enta]-NH_4[Y-enta]-H_2O$  обнаружены две устойчивые твердые фазы:  $\alpha$  — смешанные кристаллы, богатые  $Gd$ ,  $NH_4[(Gd, Y)-enta] \cdot 8H_2O$  и  $\eta$ -фаза, богатая  $Y$ ,  $NH_4 \cdot [(Y, Gd)-enta] \cdot 6H_2O$ . Между двумя фазами существует значительная область несмешиваемости.  $\alpha$ -Фаза легко дает метастабильные  $p$ -ры. Система относится к IV типу Розебома. Часть IV см. РЖХим, 1958, 60607.

Т. Пашкина

60198. Растворимость соединений с разветвленной цепью. Чэн Жун-ши, Цянь Жэнь-юань, Гаофаньза тунсянь, 1957, 1, № 3, 130—141 (кит.). Обзор. Библ. 84 назв.

60199. Зависимость растворимости органических кислот от температуры. Чэн Цзун-цзюнь, Хуансюэ тунбао, 1958, № 3, 134—137 (кит.).



**60200. Растворимость газов в поливинилацетате.** Мирс (The solubilities of gases in polyvinyl acetate. Meares P.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 1, 40—46 (англ.)

Измерялся бунзеновский коэф. растворения  $S$  (число см<sup>3</sup> газа, растворимого в 1 см<sup>3</sup> жидкой или твердой фазы при т-ре опыта и парц. давлении газа 1 атм) He, Ne и H<sub>2</sub> в поливинилацетате при 8—40°; достигалось равновесие между полимером и газом, затем растворенный газ десорбировался в объем определенной величины. При давлении порядка 20 мм рт. ст. система полностью подчиняется закону Генри. Результаты представлены в виде кривых зависимости  $\lg S$  от  $1/T$ . При т-ре затвердевания полимера  $T_g$  кривые перестают быть линейными, изгибаясь в сторону оси абсцисс и проходя при 20° через минимум. На основании этого сделано заключение, что ниже  $T_g$  в полимере имеются области миним. плотности с высокой энергией сорбции, куда газовые молекулы преимущественно проникают. Однако эти области недостаточно велики, чтобы молекулы газа вели себя в них в термодинамич. отношении подобно свободным молекулам в газовой фазе. Полученные значения  $S$  сравнены с определенными ранее (РЖХим, 1955, 39909; 1957, 54594) на основании измерений коэф. диффузии He, Ne и H<sub>2</sub> в полимере. До т-ры  $T_g$  обе серии данных совпадают, ниже  $T_g$  величины  $S$ , определенные методом равновесий, выше. Автор полагает, что ниже  $T_g$  адсорбированные в областях миним. плотности газовые молекулы лишь в незначительной степени влияют на диффузионные потоки.

И. Соколова

**60201. Термодинамические свойства системы вода- $n$ -диоксан.** Готе, Салливан (Thermodynamic properties of the system water- $p$ -dioxane. Goates J. Rex, Sullivan Ralph J.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 188—190 (англ.)

Измерены при 25° теплоты смешения ( $\Delta H_M$ ) в системе вода (I) —  $n$ -диоксан (II) в аппаратуре, аналогичной описанной ранее (РЖХим, 1957, 18469). Построена фазовая диаграмма системы по точкам замерзания, полученным из кривых охлаждения. В системе имеется эвтектика при 14,29 мол. % II и —15,2°. По точкам замерзания определены значения активностей; полученные значения согласуются с величинами активностей, найденными из данных по давлению пара системы I—II (РЖХим, 1957, 71218). Вычислены значения парц. мол. энтальпии и избыточных свободной энергии ( $\Delta F_E$ ) и энтропии смешения ( $\Delta S_E$ ) в зависимости от состава (х). Кривая  $\Delta F_E$  — х выражается параболой с максимумом 267 кал/моль при мол. доле  $x_2 = 0,5$ . Кривая  $\Delta H_M$  — х проходит через эндотермич. минимум (115 кал/моль) и экзотермич. минимум (—142 кал/моль); минимум соответствует мол. отношению I:II=6 и величина его указывает на сильное взаимодействие компонентов. Кривая  $\Delta S_E$  — х проходит через минимум примерно при том же составе. Рассмотрены возможные структуры с H-связями.

А. Золотаревский

**60202. Термический анализ двойных систем из эфиров пальмитиновой кислоты и двойных смешанных систем из эфиров и соответствующих спиртов (Сообщение 3).** Нейринкс, Стрюелене (Analyse thermique de systemes binaires d'esters palmitiques et de systemes binaires mixtes estersalcools correspondants (3e communication). Neirinx G., Struelens H.), Bull. agric. Congo Belge, 1957, 48, № 4, 905—934 (франц.; рез. флам.)

Продолжая ранее выполненные исследования (сообщение 2, РЖХим, 1955, 45485), авторы изучали ликвидус двойных систем, составленных из метилового, этилового, пропилового, изобутилового и амилового

эфиров, пальмитиновой к-ты, а также системы из этих эфиров с соответствующими спиртами. Данные представлены на диаграммах и сведены в таблицы.

С. Рубинчик

**60203. О возникновении равновесия трех жидких фаз в тройных системах.** Крупаткин И. Л., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 1108—1112

Изучена по плавкости двойная система антрациловая к-та (I) — бензин. Показано, что она относится к системам с метастабильным расслоением с очень низко расположенной верхней крит. точкой. Изучена по расслаиваемости тройная система I — вода — бензин. В ней обнаружен объем стабильного равновесия трех жидких фаз при т-рах < 124° (т-ра крит. конноды). Найдены температурно-концентрационные границы объема 3-фазного жидкого равновесия и составы сосуществующих р-ров крит. конноды. Показано, что политермич. схема возникновения и развития стабильного равновесия трех жидких фаз одна и та же в тройных системах, содержащих двойные со стабильным и метастабильным расслоением.

Резюме автора

**60204 К. Термодинамика однокомпонентных систем.** Лейси, Сейдж (Thermodynamics of one-component systems. Lacey William N., Sage Bruce H. New York, Acad. Press, 1957, 388 pp., ill., 8 doll.) (англ.)

**60205 Д. Фактор времени в физико-химическом анализе жидких систем.** Бектуров Е. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Казахск. ун-т, Алма-Ата, 1958

**60206 Д. Физико-химический анализ соляных равновесий в расплавах из фторидов, сульфатов и карбонатов натрия и калия.** Рублева В. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ростовск.-н/Д. ун-т, Ростов-на-Дону, 1958

**60207 Д. Термодинамическое исследование трехфазного равновесия твердая фаза — раствор — пар в системе  $\text{CaCl}_2\text{—CH}_3\text{OH—H}_2\text{O}$ .** Симанавичус Л. Э., Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1958

См. также: Фазовые переходы 59891, 59905, 59979—59981, 60047, 60050—60052, 60331, 61647. Термохимия 60374. Термодинамика: кристаллов 59988, 59990; жидкостей, газов 59894, 60066, 60067, 60311; растворов 60313, 60316, 60319. Уравнения состояния 60060—60064. Равновесие 59889, 59930, 60315, 60409—60412, 60419, 60425, 60433, 60437, 60837, 60843. Физ.-хим. анализ систем: металлч. 59960, 59986, 60032, 61306, 61597; неорг. 59901, 60031, 60077, 60078, 60329, 60333, 60391, 60395, 60413, 60422, 60424, 61644, 61729; органич. 60219, 60306, 60308—60310. Приборы и методы 60782, 60783. Др. вопр.: Ректификация сложных смесей 61220; термодинамика для инженеров-химиков 61234; термодинамич. основы сжижения 61236; термодинамика полимеризации 63306

## КИНЕТИКА.

### ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шефтер

**60208. Таблицы по химической кинетике. Гомогенные реакции (Tables of chemical kinetics. Homogeneous reactions. Nat. Bur. Standards Circ., 1956, № 510, Suppl. № 1, 472 pp.) (англ.)**

**60209. Разложение  $n$ -гексана. I. При фотосенсибилизации ртутью. II. При реакции с атомами водорода.** Норриш, Пернелл (The decomposition of  $n$ -he-

xane. I. By mercury photosensitization. II. By reaction with atomic hydrogen. Norrish R. G. W., Purnell J. H.), Proc. Roy. Soc., 1958, A243, № 1235, 435—448; 449—457 (англ.)

I. Фоторазложение (ФР)  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  (I) под действием света Hg-резонансной лампы в струе  $\text{N}_2$  при 1 атм, т-ре 318—412° и давлении I 20—152 мм рт. ст. изучено путем хроматографич. анализа (РЖХим, 1956, 68044) газовых продуктов по ходу превращения. При ФР образуются продукты с более высоким мол. весом, чем I (главным образом додекан), и продукты разложения I. Выход  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$  в продуктах ФР возрастает с увеличением т-ры, а выход  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  и  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  несколько уменьшается. С увеличением парц. давления I глубина превращения по I падает, содержание  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  в продуктах ФР возрастает, а содержание других продуктов разложения I либо практически не меняется, либо немного уменьшается. С увеличением времени контакта выход  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  возрастает, а выход остальных продуктов несколько уменьшается. Полный квантовый выход ФР равен 0,65 при 318° и 0,75 при 340°. Результаты объяснены с точки зрения механизма ФР, предложенного ранее (Kossiakoff A., Rice F. O., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 590), причем предполагается, что в ходе ФР происходит последовательное присоединение двух радикалов или же атома Н и одного радикала к молекуле олефина. Определена энергия активации (12 ккал/моль) для р-ции распада гексильного радикала на олефин и радикал.

II. Фотосенсибилизированная Hg р-ция I в струе  $\text{N}_2$  при облучении светом Hg-резонансной лампы изучена при 300° по методике, описанной выше. Отношение  $[\text{H}_2]:[\text{I}]$  варьировалось от 1:1 до 55:1; при  $[\text{H}_2]:[\text{I}] = 55:1$  99% возбужденных атомов Hg ( $^3\text{P}_1$ ) расходуется путем  $\text{H}_2 + \text{Hg}(^3\text{P}_1) = \text{H} + \text{H} + \text{Hg}(^1\text{S}_0)$ . Стационарная конц-ия атомов Н в отсутствие I измерялась методом орто—пара-конверсии (Farkas L., Sachsse H., Z. phys. Chem., 1934, B27, 111). Около 33% продуктов р-ции (преимущественно додекан) имеют мол. вес больший, чем I. Распределение продуктов р-ции в начальной стадии превращения практически совпадает с найденным в сообщении I. По мнению авторов, продукты более низкого мол. веса, чем I получают почти целиком за счет термич. разложения гексильных радикалов, а атомы Н имеют значение лишь при генерировании их по р-ции  $\text{I} + \text{H} = \text{C}_6\text{H}_{13} + \text{H}_2$  (1) и не принимают участия в последующей деградации  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ . Энергия активации р-ции (1) равна 6 ккал/моль, стерич. фактор  $10^{-4}$ .

Г. Королев  
60210. Крекинг метана в трубчатом реакторе. II. Влияние разбавления. Жермен, Ванискотт (Craquage du méthane dans un réacteur tubulaire. II. Effets de dilution. Germain J. E., Vaniscotte C.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 319—323 (франц.)

Путем применения хроматографич. метода анализа изучен крекинг  $\text{CH}_4$  в струе при 1000—1100° в цилиндрич. кварцевом реакционном сосуде, заполненном кварцевой насадкой ( $S/V = 25,3 \text{ см}^{-1}$ ). Разбавление  $\text{CH}_4$  в 2—3 раза  $\text{N}_2$  увеличивает глубину превращения при любом времени контакта, в то время как разбавление в 2 раза  $\text{H}_2$  сильно ингибирует крекинг при этих условиях. Константы скорости ( $k$ ), рассчитанные по ур-нию 1-го порядка, возрастают по ходу превращения, проходя через максимум, причем  $k(\text{макс.}) = A \exp[-E/RT] \text{сек}^{-1}$ , где  $E = 87 \text{ ккал/моль}$ , а  $\lg A$  для чистого  $\text{CH}_4$  равен 13,7, для смеси  $\text{CH}_4\text{—N}_2$  13,8, для смеси  $\text{CH}_4\text{—H}_2$  13,0. По мнению авторов, крекинг  $\text{CH}_4$  является автоингибирующей цепной р-цией с гетерог. зарождением и гомог. гибелью радикалов-носителей цепи; ингибирование обусловлено, с одной

стороны, газофазным взаимодействием носителей цепей с некоторыми продуктами крекинга (напр.,  $\text{H}_2$ ), и с другой стороны, отравлением поверхности такими продуктами, как, напр., углерод. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 63077.

60211. Температурная зависимость реакционных констант Гамметта. Фишер, Вон (Temperature dependence of Hammett reaction constants. Fischer A., Vaughan J.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 976 (англ.)

Реакционная константа Гамметта  $\rho$  определяется соотношением  $\Delta\Delta F^\ddagger = \rho \Delta\Delta F_s$  (РЖХим, 1956, 50206). В работе отмечается, что поскольку разности свободных энергий  $\Delta\Delta F^\ddagger$  и  $\Delta\Delta F_s$ , определяемые из констант скоростей или равновесия, относятся к разным т-рам, в 1-ю часть приведенного равенства следует добавить множитель  $T/T_s$ . Таким образом, постоянная  $\rho$ , характеризующая данную р-цию, линейно зависит от  $1/T$  (постоянный член линейной зависимости возникает вследствие члена  $\Delta\Delta S^\ddagger/T$  в выражении для  $\Delta\Delta F^\ddagger$ ). В качестве примеров рассмотрены некоторые р-ции гидролиза.

Е. Никитин  
60212. Кинетика образования четвертичных соединений. V. Дитертичные амины с бутилбромидом в пропиленкарбонате. Чжоу Люе-юн, Фьюесс (Quaternization kinetics. V. Diteritary amines with butyl bromide in propylene carbonate. Chow Lue-Yung, Fuoss Raymond M.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1095—1100 (англ.)

Кинетика образования четвертичных аминов по р-ции  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$  (I) с  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$  (II),  $n\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{—CH}_3$  (III),  $[n, n' \text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$  (IV),  $(4,4'\text{-C}_6\text{H}_4\text{N})_2\text{—(CH}_2)_3$  (V),  $(4,4'\text{-C}_6\text{H}_4\text{N})_2(\text{CH}_2)_2$  (VI) и  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH=CHNC}_5\text{H}_4$  (VII) изучалась в пропиленкарбонате (ж-электрич. постоянная 65) при 25 и 50° путем потенциометрич. титрования  $\text{Br}^-$ . Константа р-ции  $k$  (л/моль мин) при 25° и энергия активации (ккал/моль) для II 0,35·10<sup>-4</sup> и 15,0, для III 0,92·10<sup>-4</sup> и 14,0. Для диаминов получены следующие величины для скорости р-ции по 1-му атому N ( $k_1 \cdot 10^4$ ) и отношение скоростей по 1-му и 2-му атому N ( $k_2/k_1$ ) при 25°: IV 0,77 и 0,21, V 4,7 и 0,36, VI 4,0 и 0,35, VII 2,75 и 0,24. Для обеих р-ций E для IV—VII лежит в интервале 14,0—16,7. Авторы считают, что меньшая величина  $k_2$  объясняется главным образом электростатич. отталкиванием дипольной молекулы I 1-м четвертичным атомом, а не внутримолекулярным сдвигом электронной плотности. Этим же объясняется замедление образования четвертичных соединений пи-ли-4-винилпиридином по ходу р-ции (РЖХим, 1956, 74421). Основным продуктом р-ции I с II непосредственно или в р-ре ацетона является  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br}$ . Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 3816.

А. Ревзин  
60213. Изотопный эффект как мера стерических препятствий в переходном состоянии. Джонсон, Льюис (Isotope effect as a measure of transition-state hindrance. Johnson R. R., Lewis E. S.), Proc. Chem. Soc., 1958, Febr., 52 (англ.)

Изучены 7 р-ций 1-го и 2-го порядков сольволиза органич. соединений в органич. р-рителях. Снижение скорости р-ции сольволиза при замещении  $\alpha$ -атома Н на D объясняется ослаблением постоянной связи, возникающей связи C—H в активном комплексе. Эта постоянная зависит от близости  $\alpha$ -атома к обменивающейся при сольволизе группе, мерой которой служит влияние, оказываемое на скорость р-ции замещением Н на D. Это влияние выражается величиной  $(RT/n) \ln k_H/k_D$ , где  $n$  — среднее число атомов D на каждую молекулу реагента,  $k_H$  и  $k_D$  — константы скоростей р-ций H- и D-соединений.

В. Любимов



60214. Кинетика обменных реакций при наличии нескольких равновесий между компонентами. Уилкинс, Вильямс (The kinetics of exchange reactions in the presence of multiple equilibria. Wilkins R. G., Williams M. J. G.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 1, 52—57

Выведены выражения для скоростей р-ций изотопного обмена при участии в них трех обменивающихся компонент:  $MA_2$ ,  $MA$  и  $M$ . Рассмотрены два вида обмена (О): а) О металла, являющегося центральным атомом, б) О адденда. Кроме общего вида ур-ний, рассмотрены предельные случаи, когда а) конц-ия  $MA$  значительно меньше конц-ий  $MA_2$  и  $M$ ; б) скорости р-ций О резко различаются. Выведенные ур-ния распространяны на изотопный обмен в более сложных системах. При выводе ур-ний предполагалось, что в системе установилось хим. равновесие и отсутствует изотопный эффект.

С. Катыльников  
60215. Обмен между  $Tl^+$  и  $Tl^{3+}$  в присутствии ионов сульфата. Уайлс (Exchange between thallous and thallic ions in the presence of sulphate ion. Wiles D. R.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 167—170 (англ.)

В р-ре  $H_2SO_4 + HClO_4$  с общей конц-ией к-т 3,12 М исследована зависимость скорости изотопного обмена между  $Tl^{3+}$ , меченным  $Tl^{204}$ , и  $Tl^+$  от конц-ий  $SO_4^{2-}$ . Превращение линейной зависимости между обеими величинами в параболическую при увеличении конц-ий  $SO_4^{2-}$  выше 0,05 М указывает в соответствии с ранее опубликованными данными (РЖХим, 1957, 50835) на участие нескольких аддендов в самой медленной стадии обмена. Предполагается, что в переходном состоянии группа  $SO_4^{2-}$  связывает в виде мостика оба атома  $Tl$  и что передача двух электронов сводится, таким образом, к передаче радикала  $SO_4^{2-}$ .

Б. Каплан  
60216. Обмен ионов гипохлорита и гипобромита с водой. Анбар, Таубе (The exchange of hypochlorite and of hypobromite ions with water. Anbar M., Taube H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1073—1077 (англ.)

Изотопный обмен  $ClO^-$  и  $BrO^-$  с  $H_2O$  в щел. р-рах при 25° изучался с помощью р-ции  $ClO^-$  и  $BrO^-$  с  $NO_2^-$ , которая происходит с почти полным переносом О к  $NO_2^-$ . Кинетич. ур-ние для  $ClO^-$  содержит члены  $k_A(ClO^-)/(OH^-)$  и  $k_B(ClO^-)(Cl^-)/(OH^-)$ ; выражения для обмена  $BrO^-$  аналогичны. Обмен  $BrO^-$  катализируется  $Cl^-$  и  $Br^-$  в одинаковой степени, но при обмене  $ClO^-$   $Br^-$  действует в ~ 20 раз сильнее  $Cl^-$ . Авторы полагают, что местом атаки в  $HOCl$  при взаимодействии с  $Cl^-$  является атом  $Cl$ , а для  $Br^-$  — атом О. В активированном комплексе состава  $(HOClBr)^-$  роль  $H^+$  состоит в лабильзации О для обмена.

А. Ревзин  
60217. Аппаратура для исследований в потоке, снабженная стеклянным электродом. (Кислотная константа истинной угольной кислоты и скорость ее дегидратации). Мейер, Шварценбах (Eine mit Glaselektroden ausgerüstete Strömungsapparatur. (Über die Aciditätskonstante der wahren Kohlensäure und deren Dehydratationsgeschwindigkeit). Meier Jürg, Schwarzenbach G.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 4, 907—917 (нем.; рез. англ.)

Описана аппаратура, позволяющая осуществлять быстрое смешение больших объемов (1 л/мин) р-ров двух реагентов. Полное смешение достигается в течение 10—2 сек., и после этого проводятся измерения pH стеклянным электродом. Изучена кинетика дегидратации угольной к-ты путем измерения pH смеси  $KHCO_3$  с  $HCl$ . Найденная константа диссоциации  $H_2CO_3$  находится в хорошем согласии с литературными данными, полученными из измерений электропроводности. Из величин pH, полученных через  $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $27 \cdot 10^{-2}$  и  $54 \cdot$

$\cdot 10^{-2}$  сек. после смешения, найдены скорости дегидратации  $H_2CO_3$ . Начальная кинетика дегидратации (~ 0,25 сек.) подчиняется ур-нию  $d[H_2CO_3]/dt = -K'[-H_2CO_3] + K''[CO_2] - d[H^+]/dt - K'''[H_2CO_3]^2$  (1). При 20°  $K' \approx 10$ ,  $K'' \approx 0,025$ ,  $K''' = 5 \cdot 10^3$ . Появление последнего члена в ур-нии (1) авторы объясняют кислотным катализом этой р-ции молекулами  $H_2SO_3$ , протекающим в соответствии с р-циями  $2H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H_3CO_3^+$ ;  $H_3CO_3^+ \rightarrow CO_2 + H_3O^+$ . Предполагается быстрый распад ионов  $H_3CO_3^+$ .

Н. Хомутов  
60218. Зависимость скорости взаимодействия бромистого водорода с этанолом от электростатической активности ионов. Кильпи (Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Äthanol in Beziehung zu der elektrostatischen Ionenaktivität. Kilpi S.), Suomen kem., 1958, 31, № 1, B121—B125 (нем.)

Скорость взаимодействия  $HBr$  с  $C_2H_5OH$  изучалась в смесях  $H_2O : C_2H_5OH = 1 : 10$  и  $1 : 6$ . Скорость р-ции по  $HBr$  удовлетворяет ур-нию для электростатич. активности ионов из  $HBr$ , выведенному на основании теории абс. скоростей р-ций. Наименьшее расстояние между центрами ионов в переходном комплексе зависит от состава р-рителя и не зависит от т-ры и конц-ии электролита.

А. Ревзин  
60219. Влияние растворителя на скорость реакции.

XVI. Основной гидролиз иона этилоксалата и иона этилмалоната в смесях ацетон-вода и этанол-вода. Томмила, Таканен, Салонен (The influence of the solvent on reaction velocity. XVI. Basic hydrolysis of ethyl oxalate ion and ethyl malonate ion in acetone-water and ethanol-water. Tommila Eero, Takanen Lasse, Salonen Kerttu), Suomen kem., 1958, 31, № 1, B37—B40 (англ.)

Кинетика гидролиза  $KOOCCH_2COOCH_3$  (I) и  $KOOCCH_2COOCH_2CH_3$  (II) в присутствии эквивалентного кол-ва  $KOH$  изучалась в водн. р-рах и смесях ацетон-вода (III) и этанол-вода (IV) при разных т-рах. Р-ция следует 2-му порядку. В гидролизе I при уменьшении конц-ии  $H_2O$  от 100 до 50% (об. % для смесей III и вес. % для IV) энергия активации  $E$  и предэкспонент  $Z$  увеличиваются, причем для смесей IV больше, чем для III. При гидролизе II  $E$  и  $Z$  проходят через минимум соответственно при ~ 10 и ~ 20%  $H_2O$  в смеси. Р-ция для I идет быстрее, чем для II, главным образом за счет меньшей  $E$ . Авторы считают, что для появления минимума кривых для  $E$  и  $Z$  необходимо наличие хотя бы одной группы  $CH_2$  в кислотной части гидролизуемой молекулы. Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 2407

А. Ревзин  
60220. Изучение кинетики гидролиза алифатических амидов. III. Об аналитическом определении скорости гидролиза. Кездз, Брэйланте (Etude cinétique de l'hydrolyse des amides aliphatiques. III. Note relative à la détermination analytique de la vitesse d'hydrolyse. Kezdy F., Bruylants A.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 9-10, 565—569 (франц.)

Для определения скорости кислотного гидролиза амидов использован метод (Widequist S., Arkiv. kemi, 1952, 4, 429; РЖХим, 1954, 28571), применявшийся ранее при изучении омыления амидов. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 45512

С. Поляк  
60221. Кинетика дегидратации изопропилового спирта и гидратации пропилена на пленочном фосфорнокислом катализаторе. Чирков Н. М., Цветкова В. И., В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 589—606

Скорость р-ции при 90—140° измерялась по росту давления манометрич. методом при давлениях < 1 атм. Константа скорости дегидратации изопропилового спирта I уменьшается с увеличением давления; константы скорости образования I из пропилена (II) и его дегидратации изменяются пропорционально 1-й

степени кислотности катализирующей среды. Эффективные энергии активации равны для р-ции гидратации II 11,4, для дегидратации I 20,5—21,3 ккал/моль. Средняя теплота абсорбции I 94,3%-ной  $H_3PO_4$  равна 15,5 ккал/моль. Скорость дегидратации и образования I описываются уравнением для обратимой мономолекулярной р-ции до больших степеней превращения;  $H_3PO_4$  является гораздо более активным катализатором для р-ции дегидратации I, чем алюмосиликат, приготовленный по методу Гайера (0,01 г 94,3%-ной  $H_3PO_4$  равноценна по активности 2 г алюмосиликатного катализатора с содержанием 1 вес. %  $Al_2O_3$ ). Рассмотрены возможные механизмы р-ций образования и дегидратации I.

**60222. Реакции отрыва атомов водорода дифенилпикрилгидразилом.** Брук, Андерсон, Тиссот-ван-Патот (Hydrogen abstraction reactions of diphenylpicrylhydrazyl. Brook A. G., Anderson R. J., Van Patot J. Tissot), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 159—166 (англ.)

При комнатной т-ре в различных р-рителях ( $CHCl_3$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $C_6H_6$ , этиленгликоль, монометилэфир) изучены р-ции дифенилпикрилгидразила (I) с соединениями, имеющими связь NH, и меркаптанами. Конц-ия I и продуктов определялась титрометрически, хроматографически, волнометрически (газовые продукты) и методом ИК-спектров. Р-ции I +  $1/3 NH_3 \rightarrow$  дифенилпикрилгидразин (II) +  $1/6 N_2$  и I +  $1/4 N_2H_4 \rightarrow$  II +  $1/4 N_2$  протекают быстро и количественно. При р-ции I +  $1/3 NH_4OH \rightarrow 5/6 II + N_2O + X$  неидентифицированный продукт X (предположительно 1-гидроксил-1-пикрил-2,2-дифенилгидразин), по мнению авторов, быстро распадается, что приводит к неудачам при попытках обнаружения его. При р-циях I с аминами ( $CH_3NH_2$ ,  $iso-C_3H_7NH_2$  и  $n-C_4H_9NH_2$ , а также  $(C_2H_5)_2NH$ ) на 2 моля I расходуется 1 моль амина и образуются II (50—75% от исходного I) и смолообразные продукты; газовыделение (предположительно  $N_2$ ) наблюдается только в случае  $CH_3NH_2$ ; в полярных р-рителях р-ция протекает быстрее, чем в неполярных; предполагается, что амины обратимо присоединяются к I с образованием 1:1 комплекса; такой комплекс действительно обнаружен в случае р-ции I с  $(C_2H_5)_2NH_2$ . При р-ции I + меркаптан ( $C_6H_5SH$  и  $C_4H_9SH$ ) стехиометрия зависит от конц-ии исходных реагентов. В этом случае предложен следующий механизм р-ции:  $I + RSH \rightarrow II + RS^{\cdot}$ ;  $2RS^{\cdot} \rightarrow RSSR$ ;  $I + RS^{\cdot} \rightarrow$  продукт рекомбинации.

**60223. Гидролиз алкил- и арилхлорсиланов.** I. Кондуктометрическое титрование. II. Скорости и механизмы гидролиза в гомогенном растворе. Шаффер, Фланиген (The hydrolysis of alkyl and aryl chlorosilanes. I. Conductometric titration. II. Rates and mechanism of hydrolysis in homogeneous solution. Schaffer L. H., Flanigen E. M.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1591—1595; 1595—1600 (англ.)

I. Методом кондуктометрич. титрования показано, что при гидролизе хлорсиланов в гомог. р-ре образуются силосаны  $Cl(R_2SiO)_xR_2SiCl$ ,  $Cl_2RSiOSiRCl_2$  и  $RCl_nSi(OR_2SiCl)_3-n$  из  $R_2SiCl_2$ ,  $RSiCl_3$  и смеси  $R_2SiCl_2$  с  $RSiCl_3$  соответственно, где  $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_2H_3$ ,  $CH_3SiCl_2$ ,  $C_6H_5$ . Понижение т-ры и добавление избытка HCl препятствует гидролизу связей C—Cl и способствует образованию силосанов, содержащих хлор. Некоторые из промежуточных продуктов гидролиза выделены и идентифицированы.

II. Р-ция гидролиза алкил- и арилхлорсиланов следует 1-му порядку по  $H_2O$ . По хлорсиланам получен 2-й порядок для  $C_6H_5SiCl_2$ ,  $C_6H_5SiCl_3$ ,  $CH_3SiCl_3$  и порядок  $-1/3$  для  $(CH_3)_2SiCl_2$ . При замене р-рителя этиленгликоль-диметиловый эфир на диоксан скорость гидролиза уменьшается (возможно, из-за уменьшения

конц-ии HCl), но энергия активации остается постоянной. Для гидролиза  $RSiCl_3$  предполагается механизм  $RSiCl_3 + H_2O \rightarrow RSiCl_2OH + HCl$ ;  $RSiCl_2OH + RSiCl_3 \rightarrow RSiCl_2OSiCl_2R + HCl$  (I), по которому стадией, определяющей скорость процесса, является р-ция (I).

**60224. Кондуктометрическое изучение скорости гидролиза нитрилов в 100%-ной серной кислоте.** Лилер, Козанович (Conductometric investigation of the rate of hydrolysis of nitriles in 100% sulphuric acid. Liler M., Miss, Kozanovic Di.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1084—1090 (англ.)

Кинетика гидролиза ацетонитрила (I) и бензонитрила (II) в 100%-ной  $H_2SO_4$  изучалась при 25° методом электропроводности. Показано, что этот метод применим в изученных условиях. Р-ция следует стехиометрич. уравнению  $RCNH + HSO_4^- + H_2SO_4 = RCONH_3^+ + HS_2O_7^-$  с последующим сольволизом  $HS_2O_7^- + H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2S_2O_7$ . Константы скорости р-ции (кг/моль мин) для I  $8,01 \cdot 10^{-2}$  в интервале 0,15—0,43 моль/кг, для II  $3,54 \cdot 10^{-1}$  в интервале 0,07—0,19 моль/кг. Авторы предполагают, что стадией лимитирующей скорость р-ции, является атака  $HSO_4^-$  на положительно заряженный атом C в нитрильной группе. Путем экстраполяции электропроводности к  $t = 0$  определены константы диссоциации  $K_b$  нитрилов как оснований: для I 0,157, для II 0,069.

**60225. О влиянии особенностей межмолекулярного взаимодействия на закономерности дейтерообмена Шатенштейн А. И., Звягинцева Е. И.** Докл. АН СССР, 1957, 117, № 5, 852—855

Дейтерный обмен наиболее подвижных атомов H  $CH_2$ - или  $CH_3$ -группах индена, флуорена, ацетофенона и  $\beta$ -нафтилметилкетона с жидким  $NH_3$  происходит в 4—6 порядков быстрее, чем с  $C_2H_5OH$ , в то время как хиналидин (I) и  $\alpha$ -пиколлин (II) обмениваются с  $NH_3$  на ~ 1 порядок медленнее, чем с  $C_2H_5OH$ . Скорость обмена I с  $iso-C_3H_7OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3OH$  и  $C_2H_5OH$  возрастает с повышением кислотности спирта в этом ряду. Обмен I с  $C_2H_5OH$  катализируется HCl,  $C_2H_5OH$  и  $NaNH_2$ . Авторы считают, что закономерности дейтерообмена для I и II с  $C_2H_5OH$  объясняются изменением валентного состояния атома N вследствие образования комплекса с  $C_2H_5OH$ ; кислотность этих комплексов значительно выше кислотности исходных в-в.

**60226. Автоматическая кулонометрия в приложении к изучению кинетики.** Сообщение I. Щелочной гидролиз водорастворимых сложных алифатических эфиров. Либерти, Чаватта (La coulombometria automatica applicata a studi di cinetica. Nota I. Idrolisi alcalina di esteri alifatici idrosolubili. Libert Arnoldo, Ciavatta Liberato), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1337—1347 (итал.)

Описана аппаратура для изучения кинетики гидролиза сложных эфиров, принцип действия которой основан на поддержании постоянным pH реакционной смеси путем электролиза составляющего ее солевого р-ра. В качестве такового берется 50 мл смеси 0,3 М р-ра  $K_2SO_4$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$  М р-ра  $H_2SO_4$  и 0,3 мл 3%-ной  $H_2O_2$  обладающей хорошей проводимостью и не дающей заметного солевого эффекта (ионная сила равна 0,1 М). В ячейку для гидролиза вмонтирован Pt-электрод, который в паре с угольным электродом служит для генерации  $OH^-$  при изменении pH среды в результате гидролиза. Сила протекающего тока автоматически регулируется посредством электронного устройства связанного с другим Pt-электродом, работающим в паре с каломелевым полуэлементом. Э.д.с. этой пары отсутствие гидролиза равна 0. Изменение силы тока необходимого для постоянства pH, автоматически за-



писывается и характеризует скорость гидролиза. С помощью указанной аппаратуры константы скорости ( $k_0$ ) гидролиза следующих эфиров найдены равными: этилацетат 0,1106, метилацетат 0,191, пропилацетат 0,098, этилбутират 0,058, этилформиат 39,4 л моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup> при 25°. Метод применим к р-циям гидролиза с  $k$ , лежащей в пределах  $10^{-4}$ — $10^{-2}$  л моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>. Точность определения  $k_0 \approx 2\%$ . Недостатком метода является необходимость применения постороннего электролита.

В. Щекин  
60227. Реакции нуклеофильного замещения при высоком давлении. Страусс (Nucleophilic substitution reactions at high pressure. Strauss W.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 4, 381—385 (англ.).

Кинетика р-ций нейтр. сольволиза  $\text{CH}_3\text{Br}$  (1),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  (2),  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  (3) и щел. сольволиза  $\text{CH}_3\text{Br}$  (4) и  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  (5) изучалась при давл.  $\leq 3000$  атм в 80 или 60%-ном  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Р-ции (1)—(3) следуют 1-му порядку, р-ция (4) — 2-му порядку. С увеличением давления р-ции (1)—(3), для которых стадия, лимитирующая скорость р-ции, идет с увеличением числа ионов, ускоряются в 4,0—4,6 раза, в то время как р-ция (4) (без изменения числа ионов) ускоряется в 2,25 раза. Для р-ции (5), которая идет одновременно по трем механизмам  $S_N1$ ,  $S_N2$  и  $E2$ , при увеличении давления доля продуктов, образующихся по механизму  $S_N1$ , увеличивается на  $\sim 10\%$ .

А. Ревзин  
60228. Кинетика конденсации диметилсиландиола. Лин Шан-ан, Лин И, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 20, 625—626 (кит.).

60229. Влияние давления на нормальную скорость распространения пламени. Гольденберг С. А., Пелевин В. С., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1958, № 2, 33—41

Влияние давления на нормальную скорость распространения пламени ( $U$ ) в воздушных смесях газа, содержащего  $\text{CH}_4$  и бензина Б-70 исследовалось в горелке, снабженной пилотным пламенем и помещенной в цилиндрич. барокамеру. Измерения  $U$  производились по углу у вершины конуса пламени при давлении  $P$  760—100 мм рт. ст., при  $Re = 1700$ . Во всех случаях наблюдалось понижение  $U$  с возрастанием  $P$ . Изменение величины  $m'$ , пропорциональной массовой скорости горения, описывается ф-лой:  $m' = m_0 + A(P - P_0)^n$ , где  $m_0$  — граничная скорость горения,  $n = 0,78$ . Вдали от пределов дается приближенная зависимость  $U \sim P^{-\gamma}$  (где  $\gamma = 0,25$ — $0,3$ ), соответствующая порядку р-ции в пламени  $\sim 1,5$ — $1,4$ .

А. Соколик  
60230. Термодинамические свойства воздуха при термической ионизации и ударная волна. Селиванов В. В., Шляпников И. Я., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 3, 670—678 (рез. англ.).

Определены внутренняя энергия, энтропия и давление воздуха при  $T$ -рах  $2 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^5$  градусов и плотностях  $10$ — $10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> с учетом диссоциации, ионизации и теплового излучения. Полученные значения термодинамич. величин использованы для нахождения параметров фронта сильных ударных волн, распространяющихся со скоростями до 115 км/сек.

Резюме автора

60231. Определение атомов кислорода в плоских пламенах бедных смесей по реакции с закисью азота. Фенимор, Джонс (Determination of oxygen atoms in lean, flat, premixed flames by reaction with nitrous oxide. Fenimore C. P., Jones G. W.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 178—183 (англ.).

Конц-ция атомов  $O$  в реакционной зоне плоских пламен  $[O]$  (пл.), определялась по выходу  $NO$  в продуктах горения при добавках  $N_2O$  к исходной смеси.  $NO$  образуется по р-ции  $O + N_2O \rightarrow 2NO$  (1), константа скорости которой  $K_1$  измерялась по выходу  $NO$  для слу-

чая, когда  $[O]$  (пл.) известна из баланса р-ции  $O + H_2O \rightarrow O_2 + H_2$  в пламени. Методом, описанным ранее (РЖХим, 1957, 73937), определялась  $[O]$  (пл.) для пламен воздушных и кислородных смесей  $H_2$ ;  $H_2 + CO$ ;  $C_2H_2$ ;  $CH_4$ ;  $C_3H_8$  при избытке окислителя. При 1450—1730° К  $[O]$  (пл.) в 160—2600 раз больше равновесной конц-ии атомов  $O$ . Погрешность измерений  $\leq 2$  [O] (пл.) линейно растет с ростом скорости горения. Скорость р-ции в пламени близка к скорости р-ции  $O + H_2 \rightarrow OH + H$  и равна, по оценке авторов,  $(1-3) \cdot 10^8$  моль<sup>-1</sup> л сек<sup>-1</sup> при 1500—1700° К.

В. Скурат  
60232. Об идентификации ионов в пламенах. Деккерс, Ван-Тиггелен (Note on ion identification in flames. Deckers J., Van Tiggelen A.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 11-12, 664—665 (англ.).

Предварительное сообщение по масс-спектрометрическому исследованию ионов, образующихся в пламени смеси  $C_2H_2-O_2-N_2$  при давл. 50 мм рт. ст. В масс-спектре ионов наиболее интенсивны пики с массами 13 и 14, соответствующие ионам  $CH^+$  и  $CH_2^+$ . Интенсивности этих пиков относятся как 1:8. Наблюдаются пики с массами 17, 18, 19, 24, 28 и 29, соответствующие ионам  $OH^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $C_2^+$ ,  $CO^+$  и  $CON^+$ ; неидентифицированные пики в области более высоких масс. Максим. интенсивность ионов разных масс соответствует разным участкам пламени, что делает возможным исследование кинетики их образования.

В. Скурат  
60233. Исследование реакций самовоспламенения углеводородо-воздушных смесей. Йост, Мартиненго, Вагнер (Untersuchung der Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen. Jost W., Martinengo A., Wagner H. G.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 14, № 5-6, 375—377 (нем.).

В усовершенствованной аппаратуре адиабатич. сжатия измерены периоды индукции  $\tau$  двух стадий воспламенения изоктано-воздушных смесей в широком диапазоне изменения состава при степенях сжатия 9, 10, 12. Из опытов следует, что  $\tau_1$  непрерывно сокращается с обогащением смеси до  $\alpha \approx 0,5$ ,  $\tau_2$  уменьшается с обеднением смеси до  $\alpha \approx 1,5$ , а суммарный  $\tau$  переходит через минимум вблизи  $\alpha = 1,0$ .

А. Соколик  
60234. Исследование релаксации при диссоциации кислорода в ударной трубе. Глик, Уэрстер (Shock tube study of dissociation relaxation in oxygen. Glick H. S., Wurster W. H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1224—1226 (англ.).

В связи с исследованиями кинетики окисления  $N_2$  в ударной трубе (РЖХим, 1958, 56781) изучался вопрос о соотношении времен диссоциации  $O_2$  и образования  $NO$ . Время, необходимое для диссоциации  $O_2$ , определялось в ударной трубе по ширине зоны градиента плотности, регистрируемой шпирен-методом и соответствующей времени релаксации вибрационных степеней свободы и диссоциации. Начиная с  $M > 7,93$  и  $T$ -р в ударной волне  $> 3000^\circ K$ , происходит резкое расширение этой зоны, вызванное началом диссоциации  $O_2$ . Длительность ее на 3 порядка меньше теор. вычисленной и обеспечивающей окисление  $N_2$  в  $NO$  через атомы  $O$ .

А. Соколик  
60235. Наблюдения по кинетике ионизации щелочных металлов в пламенах газов. Ньюстабб, Сагден (Observations on the kinetics of the ionization of alkali metals in flame gases. Knewstubb P. F., Sugden T. M.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 3, 372—380 (англ.).

Изучалась р-ция ионизации атомов щел. металлов:  $K$ ,  $Na$ ,  $Li$ ,  $Cs$ , в пламени смеси  $H_2-O_2-N_2$  при 2400—2600° К. По поглощению энергии электромагнитных колебаний с частотой 30 Мгц измерялось изменение конц-ии электронов  $\Delta$  в пламени при добавках р-ра соли щел. металла разной нормальности. Измерения  $\Delta$

проводились на разных участках пламени на расстоянии 4—20 см от горелки. Исходя из теории, предложенной ранее (РЖХим, 1958, 13814), авторы получили для р-ции  $A^+ + OH^- \rightarrow A + OH$  ( $A = Na; Li$ ) коэф. комбинации ионов  $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-8}$  молекула<sup>-1</sup> см<sup>3</sup> сек<sup>-1</sup>.

В. Скурат

**60236.** Температура воспламенения некоторых кремнийорганических веществ. Рейтер, Кранфельд (Zündpunkte einiger siliciumorganischer Stoffe. Reuther Helmuth, Krahnefeld Christa), Chem. Techn., 1958, 10, № 2, 103—104 (нем.)

Определена т-ра самовоспламенения (в °C)  $R'SiR_3$  220,  $R_2'SiR_2$  260,  $C_2H_5SiR_3$  260,  $(n-C_3H_7)SiR_3$  250,  $R''SiR_3$  285,  $R_2''SiR_2$  295,  $R'R''SiR_2$  260,  $R'R_2''SiR$  305,  $(n-C_3H_7O)_4Si$  285,  $(n-C_4H_9O)_4Si$  240, (стор- $C_4H_9O$ )<sub>4</sub>Si 255, этилсиликата 40 (40%  $SiO_2$ ) 260 и бутилсиликата 40 (40%  $SiO_2$ ) >400 ( $R-OC_2H_5$ ,  $R'-CH_3$ ,  $R''-C_6H_5$ ) в смеси с воздухом или  $O_2$ . Точность  $\pm 5^\circ$ .

Ю. Кесслер

**60237.** Приближенные формулы для расчета выгорания пылеугольного факела. Арефьев К. М., Научно-техн. информ. бюл. Ленингр. политех. ин-т, 1957, № 12, 43—48

Использование кусочной аппроксимации интеграла, входящего в ф-лы для расчета выгорания факела (Научно-техн. бюл. Ленингр. политех. ин-т, 1957, № 5), позволило их существенно упростить. Погрешность расчетов по приближенным ф-лам по сравнению с прямыми расчетами в области, представляющей практич. интерес, не превышает 5—8%.

А. Гладков

**60238.** Исследования термической диссоциации замещенной мочевины и уретанов.—, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 5, 208—209 (японск.)

Библ. работ (14 назв.) Мукайямы (Т. Mukaiyama).

О. Г.

**60239.** О восстановлении углем сульфата окиси железа. Гордон С. А., Менковский М. А., Сб. науч. работ Моск. горн. ин-т, 1957, вып. 1, 49—52 См. РЖХим, 1957, 57109.

**60240.** О каталитическом влиянии твердых продуктов при восстановлении окислов никеля и меди водородом. Болдырев В. В., Ермолаев А. С., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2562—2570 (рез. англ.)

Весовым методом с использованием кварцевых весов определена скорость восстановления  $NiO$  (I) и  $CuO$  (II) водородом. Кинетич. анализ эксперим. данных проведен по топокинетиц. ур-нию  $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$  (Ерофеев В. В., Докл. АН СССР, 1946, 52, 515), где  $\alpha$  — доля прореагировавшего в-ва,  $t$  — время,  $k$  и  $n$  — постоянные. Установлено, что  $v$  частично восстановленных I и II значительно больше  $v$  исходных I и II. При обработке частично восстановленных I и II р-ром  $Hg(NO_3)_2$  (III) (с последующим прокаливанием окислов в токе  $N_2$  при  $380^\circ$  для удаления выделившейся  $Hg$ ) их  $v$  падает до величины, наблюдающейся у исходных I и II. Аналогичная обработка р-ром III исходных I и II не изменяет их  $v$ . Полученные результаты свидетельствуют, по мнению авторов, что металлич. Ni и Cu, образующиеся при восстановлении I и II, оказывают каталитич. действие на скорость р-ции. Отсутствие каталитич. действия в случае добавления к II порошка Cu авторы объясняют недостаточным контактом в этом случае между окислом и металлом.

М. Сахаров

**60241.** Влияние обезгаживания на скорость сгорания искусственных графитов. Бонтен, Дюваль, Латор (Influence du dégazage sur la vitesse de combustion de graphites artificiels. Bonnetain Lucien, Duval Xavier, Letort Maurice), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 20, 1728—1730 (франц.)

Исследована кинетика окисления образцов искусств. безольного графита (типа ачесононского) при  $450-$

$700^\circ$  и постоянном давлении  $O_2 \sim 2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. Скорость окисления  $v$  наибольшая сразу после обезгаживания образца в вакууме при  $950^\circ$  и в серии последовательных опытов резко убывает по гиперболич. кривой, достигая после 9—12 опытов некоторого предельного постоянного значения ( $\sim 1/15$  от начального значения  $v$ ), соответствующего окислению  $\sim 1/10$  части поверхностных атомов C. По мнению авторов, после удаления поверхностных окислов при тренировке поверхности в вакууме на ней остаются активные атомы C, слабо связанные с решеткой и легко подвергшиеся окислению. Поверхностная конц-я таких атомов C быстро убывает по мере протекания р-ции окисления.

В. Вассерберг

**60242.** Изучение изотопного обмена между газоразным кислородом и солями некоторых кислородсодержащих кислот при высокой температуре. Сидин В. И., Фиников В. Г., Прол. кинетик и катализа, 1957, 9, 264—266. Дискус., 274—280. Подробное изложение результатов работы см. РЖХим, 1957, 22659.

М. Сахаров

**60243.** Исследование процесса обезводороджания скелетного никелевого катализатора. I. Изучение процесса обезводороджания электрохимическими методами. Туницын И. Ф., Твердовский И. П., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 349—354 (рез. англ.)

Установлено, что при анодной поляризации малыми токами скелетный Ni-катализатор вблизи обратного водородного потенциала ведет себя как электрохимически активный Ni-электрод. Метод кривых зарядания использован для распознавания природы процессов, наблюдаемых при обезводороджании скелетного Ni-катализатора в среде водн. щелочи. Показано, что в процессе извлечения водорода из скелетного Ni легко гидрируемыми соединениями на поверхности катализатора происходят процессы, природа которых приблизительно такая же, как и в случае наложения на Ni малой анодной поляризации. В обоих случаях, помимо извлечения водорода, заключенного в катализаторе, происходит конкуренция двух процессов: фазового растворения с образованием  $Ni(OH)_2$  и пассивации поверхности.

Резюме авторов

**60244.** О влиянии на активность скелетного никелевого катализатора тонкого измельчения путем вибрационного помола. Киперман С. Л., Баландин А. А., Давыдова И. Р., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 12, 1482—1484

При гидрировании циклогексена (1) и дегидрировании изопропилового спирта (2) в жидкой фазе при атмосферном давлении уд. активность скелетных Ni-катализаторов, измельченных путем вибрационного помола перед выпечиванием (преобладающий радиус частиц 3  $\mu$ ), больше уд. активности тех же катализаторов, подвергнутых обычному измельчению (преобладающий радиус частиц 70—125  $\mu$ ). Р-ции (1) в спирт. р-ре при  $25^\circ$  и (2) при  $81^\circ$  протекают вначале по нулевому порядку с последующим замедлением. Промывание катализатора бензолом снижает его активность. Увеличение уд. активности за счет вибрационного помола, по мнению авторов, связано с изменением микрошероховатости поверхности или с раскрытием внутренней поверхности, ранее недоступной для р-ции. Найдена приближенная величина коэф. диффузии  $D$  циклогексена в порах катализатора  $D = (0,67-1,0) \cdot 10^{-5}$ . Замедление скорости р-ции (1) авторы объясняют частичным отравлением поверхности за счет образования  $C_6H_6$ .

С. Киперман

**60245.** Исследование подвижности кислорода пятиокиси ванадия методом изотопного обмена. Касаткина Л. А., Боресков Г. К., Крылова З. Л., Поповский В. В., Изв. вып. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 12—19



Исследован изотопный обмен  $V_2O_5$  с  $O_2$  и водяным паром при различных  $t$ -рах. Показано, что обмен с паром протекает с большими скоростями и при более низких  $t$ -рах, чем обмен с мол.  $O_2$ . Добавление сульфата калия к  $V_2O_5$  увеличивает способность препарата к обмену как с  $O_2$ , так и с водяным паром. Обмен между ванадиевыми препаратами и мол.  $O_2$  определяется обменом на поверхности и протекает по 1-му порядку. В случае обмена с водяным паром скорость поверхностного обмена значительно больше, диффузия кислорода внутри кристалла не успевает выравнивать изотопный состав, и с ростом степени обмена скорость обмена снижается резче, чем соответствует ур-нию первого порядка.

Резюме авторов

60246. Каталитическое окисление пропилена на серебре. Гороховатский Я. Б., Рубаник М. Я., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 1, 63—67

Исследовано окисление пропилена на Ag-катализаторе при 130—260° и при временах контакта 0,6—6,0 сек. В этих условиях основными продуктами окисления являются  $CO_2$  и  $H_2O$ ; окись пропилена образуется в кол-вах, не превышающих 0,07%; альдегиды и к-ты полностью отсутствуют. Обработка Ag-катализатора хлористым натрием снижает общую активность катализатора и не увеличивает выхода окиси пропилена. Исследовано окисление окиси пропилена на Ag-катализаторе при 219—280° и времени контакта 3,3 и 6,0 сек. Найденно, что при  $t$ -рах <240° скорость окисления  $C_3H_6O$  значительно меньше, чем скорость окисления  $C_3H_6$ . Выше 250° происходит энергичное нестационарное окисление окиси пропилена. Полное окисление  $C_3H_6$  не проходит через стадию образования  $C_3H_6O$ . На одном и том же образце катализатора этилен окисляется приблизительно вдвое быстрее, чем пропилен.

Резюме авторов

60247. Исследование влияния внутренней диффузии на скорость окисления этилена методом диафрагм. Холявенко К. М., Рубаник М. Я., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 1, 55—62

Определены эффективные коэф. диффузии  $C_2H_4$  и  $CO_2$  через пористую Ag-диафрагму (пористость 60%, диаметр пор  $4 \cdot 10^{-4}$  см). Найденно, что температурный коэф. диффузии равен 1,80—1,85. Установлено, что процесс окисления  $C_2H_4$  на пористом Ag-катализаторе в виде диафрагмы толщиной 3—4 мм в широкой области  $t$ -р протекает во внутреннем переходном режиме (от 190 до 250—270°), выше 250—270° — в области, близкой к внутренней диффузии. Пользуясь кинетич. ур-нием, учитывающим влияние процессов переноса, рассчитаны значения констант скоростей и теплоты активации. Последняя равна 18 ккал/моль. Установлено, что при 190—250° избирательность в центре зерна равна избирательности на поверхности его. Выше 250° величина ее в центре зерна уменьшается по сравнению с величиной на поверхности, что указывает на доокисление окиси этилена в этих условиях. Таким образом, методом диафрагм подтверждена параллельная схема окисления этилена при низких  $t$ -рах.

Резюме авторов

60248. Влияние церитных земель на каталитическое окисление  $As_2O_3$ . Краузе, Вольский, Ясак (Wpływ ziem cerytowych w katalitycznym utlenieniu  $As_2O_3$ . Krause Alfons, Wolski Włodzimierz, Jasiak Mieczysław), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 471—479 (польск.; рез. нем.)

Найденно, что каталитич. окисление  $As_2O_3$  кислородом воздуха в присутствии  $Cu(OH)_2$  сильно тормозится примесями  $La(OH)_3$ ,  $Pr(OH)_3$ ,  $Nd(OH)_3$  и  $Sm(OH)_3$ , тогда как  $Ce(OH)_3$  является превосходным активатором этой р-ции.

Резюме авторов

60249. Аномальное поведение некоторых катализаторов в окислительно-восстановительных системах.

Краузе, Витковская (O anormalnym zachowaniu, się niektórych katalizatorów w układach redukcyjno-oksydacyjnych. Krause Alfons, Witkowska Anna), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 723—726 (польск.; рез. нем.)

Приготовлены два катализатора типа  $Zn(OH)_2/Co^{2+}$ , которые, несмотря на различия в их составе (10 мг  $Zn(OH)_2 + 0,1$  мг  $Co^{2+}$  и 200 мг  $Zn(OH)_2 + 0,1$  мг  $Co^{2+}$ ), обладают одинаковой каталитич. активностью. Авторы пытаются объяснить это явление, учитывая блокирующее воздействие ионов  $Co^{2+}$  на активные места на поверхности  $Zn(OH)_2$ , зависящее от концентрации ионов  $Co^{2+}$ .

J. Majchrowa

60250. Аномальное поведение гидроокиси алюминия как катализатора при реакции индигокармина с  $H_2O_2$ . Краузе, Зелинский (O anormalnym zachowaniu się wodorotlenku glinu jako katalizatora w układzie indygokarmin  $H_2O_2$ . Krause Alfons, Zieliński Stanisław), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 421—428 (польск.; рез. нем.)

Исследована каталитич. активность  $Al(OH)_3$  (I) при окислении индигокармина (II) посредством  $H_2O_2$  при 37°. Установлено, что II сильно адсорбируется на I, снижая ее каталитич. активность. Адсорбированная часть II окисляется медленнее, чем II в р-ре. Предложен метод оценки каталитич. активности любой гидроокиси алюминия при помощи р-ции окисления II посредством  $H_2O_2$ .

J. Majchrowa

60251. Окисление  $As_2O_3$  кислородом воздуха при различных температурах в присутствии моно- и поликомпонентных катализаторов. Краузе, Зелинский, Блавацкая (O utlenianiu  $As_2O_3$  tleniem powietrza w różnych temperaturach w obecności katalizatorów jedno- i wieloskładnikowych. Krause Alfons, Zieliński Stanisław, Bławańska Maria), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 481—488 (польск.; рез. нем.)

Установлено, что скорость окисления  $As_2O_3$  (I) кислородом воздуха в присутствии  $Cu(OH)_2$  (II) при 30—50° возрастает с повышением  $t$ -ры. Показано, что в случае прибавления во время р-ции новых порций I (твердой и в р-ре) катализатор работает более равномерно и получается более высокий выход продуктов р-ции на единицу массы катализатора. При активации II другими гидроокисями ( $AgOH$ ,  $Au(OH)_3$ ,  $Mn(OH)_2$ ,  $Co(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ ) авторы получают еще более эффективные катализаторы. Исследованы также 3-компонентные катализаторы, из которых лучшим оказался  $[II/AgOH + Co(OH)_2]$ .

J. Majchrowa

60252. Дейтероводородный обмен некоторых углеводородов на алюмосиликатных катализаторах крекинга. Дорогочинский А. З., Мельникова Н. П., Шахзадова И. А., Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 162—167. Дискус., 168—172

Изучен H-D-обмен (O) между  $n-C_6H_{14}$  (I), 2-метилпентаном (II), 3-метилпентаном (III), 2,2-диметилбутаном (IV), 2,3-диметилбутаном (V) и 2,2,4-триметилпентаном (VI) и дейтерированными шариковым алюмосиликатным катализатором ( $K_1$ ) и катализатором из асканской глины ( $K_2$ ). О изучался как в статич., так и динамич. условиях при 75—250°. При 150° доля H-атомов углеводородов (У), подвергшихся O с  $K_1$  при времени контакта 8 час., составляет для I, II, III, IV, V и VI соответственно 0,62; 72,0; 97,0; 7,0; 98,5 и 74,5%.  $K_2$  в отношении O с указанным У практически не отличается от  $K_1$ . Полученные результаты свидетельствуют, что присутствие третичного C-атома в У оказывает резкое ускоряющее действие на O. Практич. совпадение степеней O между изученными У и  $K_1$  при 150° со степенями O между этими же У и  $D_2SO_4$  при 20°, по мнению авторов, указывает, что кислотные активные центры K по силе близки к  $H_2SO_4$ . М. Сахаров

60253. Применение радиоуглерода для исследования механизма дегидратации этилового спирта над окисью алюминия. Баландин А. А., Исагулянц Г. В., Попов Е. И., Дербенцев Ю. И., Виноградов С. Л., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 2, 233—235

В проточной системе при 300° изучена дегидратация этилового спирта в присутствии окиси алюминия, с добавлением в реакционную смесь диэтилового эфира, меченного радиоактивным изотопом  $C^{14}$ . Скорости превращения спирта и эфира в  $C_2H_4$  близки друг к другу при времени контакта  $\tau(0,4-2,2) \cdot 10^{-3}$  сек. Отсюда авторами сделан вывод, что  $C_2H_4$  образуется двумя путями: непосредственно из спирта и через эфир.

60254. Принципы расчета кинетики каталитической дегидрогенизации, дегидратации и крекинга в проточной системе. Баландин А. А., Вестн. Моск. ун-та, Сер. матем., механ., astron., физ., химии, 1957, № 4, 137—167

Обзорная статья. Библ. 48 назв.

60255. Диникельфосфид как гетерогенный катализатор восстановления нитробензола водородом в паровой фазе до анилина и воды. Сунин, Рорер, Браун (Dinickel phosphide as a heterogeneous catalyst for the vapor phase reduction of nitrobenzene with hydrogen to aniline and water. Sweeney Norman P., Rohrer Charles S., Brown O. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 799—800 (англ.)

Катализатор состава  $Ni_2P_{1,169}$ , приготовленный восстановлением в  $H_2$  при 545° осажденного октагидрата фосфата Ni, обладает чрезвычайно высокой активностью восстановления нитробензола водородом в паровой фазе. При атмосферном давлении, оптимальной т-ре 374° и средней скорости подачи нитробензола 10 ммоль в час на 1 г катализатора выход анилина 96,9%. При 335 и 421° выход анилина равен соответственно 93,7 и 95,3%. При увеличении исходного мол. соотношения  $H_2$  и нитробензола от 11,3 до 31,6 выход анилина уменьшается от 96,9 до 92,5%. С. Киперман

60256. Исследование в области парофазной каталитической гидратации ацетилена и его производных. I. Гидратация винилацетилена в метилвинилкетон. Горин Ю. А., Богданова Л. П., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 657—661

Исследован процесс парофазной гидратации винилацетилена в метилвинилкетон на некоторых твердых катализаторах, не содержащих Hg. Показано, что в качестве катализаторов этого процесса могут быть использованы  $CdWO_4$ , кадмийкальцийфосфат,  $WO_3$  и  $ZnO$ . Наибольшей избирательностью по выходу метилвинилкетона обладают  $WO_3$  и кадмийкальцийфосфатный катализатор. Показано, что при парофазной гидратации винилацетилена, кроме метилвинилкетона (основного продукта р-ции), образуются также побочные продукты: 2-ацетил-6-метил-2,3-дигидропиран (3—4%) и полимер винилацетилена (1—1,5%).

Резюме авторов

60257. Превращения углеводов на дейтерированных алюмосиликатных катализаторах. Панченков Г. М., Грязнова З. В., Емельянова В. М., Ганиченко Л. Г., Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 145—151. Дискус., 168—172

В условиях каталитич. крекинга кумола (I) и изомеризации циклогексена (II) в проточной установке изучен H—D-обмен (O) между I и II и дейтерированным алюмосиликатным катализатором (K) состава 32,75%  $Al_2O_3$  и 67,25%  $SiO_2$ . При крекинге I над K при 450° увеличение объемной скорости подачи ( $v$ ) с 0,132 до 0,264 л/л/час приводит к полному прекращению O при практически неизменной степени превращения I. При этом скорость O при постоянной  $v$  при 350—500°

очень мало изменяется с изменением т-ры. При изомеризации II над K при 350° увеличение  $v$  приводит к практически полному прекращению O при значительном уменьшении степени превращения II в продукты изомеризации (со 100 до 54%). Полученные данные свидетельствуют, по мнению авторов, о независимости O между I и II и K от процессов их превращения над K. Авторы указывают, что I и II способны вступать в O с дейтерированной  $Al_2O_3$  и вступают в O с дейтерированным силикагелем.

М. Сахаров

60258. Увеличение обменной способности и каталитической активности джебельского (оглантинского) бентонита. Дмитриев П. П., Рябова Н. Д., Изв. АН УССР. Сер. хим. н., 1957, № 2, 47—52 (рез. укр.)

Образцы джебельского бентонита, не имеющего обменноспособного водорода и обладающего весьма низкой каталитич. активностью при крекинге лигнотана, обрабатывали в течение 39 суток насыщ. р-ром извест. (кол-во адсорбированной  $Ca(OH)_2$  достигло 51,8%), различными кол-вами р-ра  $Al_2(SO_4)_3$  до содержания 4,3—18%  $Al_2O_3$  (считая на сухое в-во). В результате указанной обработки обменная способность бентонита возросла до 73 мэкв на 100 г, т. е. почти достигла величины, характерной для синтетич. алюмосиликатного катализатора (75 мэкв на 100 г). Авторы указывают, что по каталитич. активности и способности к регенерации обработанный таким образом бентонит почти не уступает синтетич. алюмосиликату. В. Вассерберг

60259. О скорости каталитической ароматизации гептан-гептеновой фракции. Чэнь Ип-у, Чжао Янь-цин, Се Ань-хуэй, Жэньлюэ сюэбао, Acta focalia sinica, 1956, 1, № 1, 3—22 (кит.; рез. русск.)

Исследована кинетика образования ароматич. углеводородов из гептан-гептеновой фракции синтетич. бензина, отобранной при 90—100° и содержащей (вес. %)  $n$ -гептан 80,15, гептены 13,15 и смесь гексана и гексенов 6,70. Опыты проведены при атмосферном давлении над алюмохромовым катализатором при 450—520° и объемной скорости 0,2—1,2. Приведены выражения для скоростей процессов суммарного образования ароматич. углеводородов, суммарного превращения сырья и образования газообразных продуктов и вычислены соответствующие константы. Скорость отложения кокса на катализаторе равна  $C/K$ , где  $C$  — кол-во отложенного на катализаторе кокса (вес. % в сырье),  $K = 5,62 \cdot 10^6 \exp(-9000/T)$ . А. Зонин

60260. Асимметрический катализ. Клабуновский Е. И. В сб.: Возникновение жизни на Земле. Л., АН СССР, 1957, 107—115

Обзор работ по асимметрич. катализу гомог. и гетерог. катализаторами. Библ. 35 назв. В. Вассерберг

60261. Получение гексаметилендиамина гидрированием динитрила адипиновой кислоты на никелевом катализаторе в проточных условиях. Фрейдлих Л. Х., Баландин А. А., Руднева К. Г., Сладова Т. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 2, 166—173

Над скелетным Ni-катализатором исследовано гидрирование динитрила адипиновой к-ты (I) в проточной установке при давл. 20—200 ат, содержаниях NH<sub>3</sub> в исходной смеси 10—55%, 60—100° и объемных скоростях 91—188 г/л-час. Найдено, что при достаточно длинной слое катализатора (95 см), содержащего NH<sub>3</sub> 15—25%,  $p$  50 ат и 80° выход гексаметилендиамина (II) достигает 80% от теоретического. При  $p$  20 ат и 60° выход II уменьшается и растет выход  $\epsilon$ -аминокапронитрила; повышение  $p$  и т-ры способствует побочным р-циям и дезактивации катализатора. При добавлении 0,24% NaOH к I резко уменьшает выход II и увеличивает выход гексаметилендиамина. В. Вассерберг



60262. Контактно-каталитические превращения фенолов. Гидрирование *o*-, *m*-, *p*-крезолов на никель-глиноземном катализаторе. Шуйкин Н. И., Викторова Е. А., Покровская И. Е., Афанасьева А. И., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химия, 1957, № 2, 157—161

Исследована р-ция гидрирования *o*-, *m*- и *p*-крезолов в проточной установке при 125—200° и *p* 1 ат над никель-глиноземными катализаторами с различными содержаниями Ni. Найдено, что в зависимости от условий р-ции основными продуктами превращения изомерных крезолов являются толуол (0—15%), метилциклогексан (11—71%) и соответствующие гидроароматич. спирты (4—86%). Из *o*- и *m*-крезолов тоже образуются соответствующие гидроароматич. кетоны (0—16%). Из продуктов р-ции изолированы транс-формы 1-метилциклогексанола-2 и 1-метилциклогексанола-4.

В. Вассерберг  
60263. I. Контактно-каталитическая изомеризация мета-ксилола на окиси алюминия и кремнеземе. II. Изомеризация мета-ксилола на алюмосиликатном катализаторе в присутствии активаторов. Шуйкин Н. И., Батын Дашжамц, Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химия, 1957, № 3, 247—254; 253—257

I. Показана возможность изомеризации *m*-ксилола в пара- и орто-изомеры в контакте с окисью алюминия в атмосфере HCl. Выход *n*-ксилола при 450° составляет 19,2%. Найдены условия изомеризации *m*-ксилола в пара- и орто-изомеры в контакте с окисью алюминия в атмосфере паров H<sub>2</sub>O. Выход *n*-ксилола при 450° достигает 18,9%.

II. Показана возможность изомеризации *m*-ксилола в пара- и орто-изомеры в контакте с алюмосиликатным катализатором в присутствии HCl. Выход *n*-ксилола при 450° составляет 19,9%. Найдены условия изомеризации *m*-ксилола в пара- и орто-изомеры в контакте с алюмосиликатным катализатором в присутствии паров H<sub>2</sub>O. Выход *n*-ксилола при 450° составляет 19,4%.

Резюме авторов  
60264. Дозировка пирофорных катализаторов. Киперман С. Л., Давыдова И. Р., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 221—222

Предложен простой метод взятия точных навесок пирофорных катализаторов, хранящихся для предотвращения соприкосновения с воздухом в жидкой среде. Метод заключается во взвешивании в той же жидкой среде с помощью ампулы (полностью погруженной в жидкость), подвешенной на W-спирали. Растяжение спирали калируется с помощью тарированных грузов и оптич. устройства. Вес сухого катализатора на воздухе  $P_2 = P_1 \gamma$ , где  $P_1$  — вес тарированного груза на воздухе,  $\gamma$  — поправочный коэф., зависящий от уд. весов тарированного груза, катализатора и жидкости. Весь процесс взвешивания с калировкой на данную навеску занимает 3—5 мин. Точность метода при соответствующем подборе условий может достигать 0,03% при навесках 4—6 г. С. Киперман

См. также: раздел Производство катализаторов и сорбентов и рефераты: Реакционная способность и строение 60815, 63305. Кинетика и механизмы р-ций 59850—59856, 59860, 60040, 60271, 60274, 60276, 60277, 60279, 60280, 60283—60285, 60287, 60346, 60354—60355, 60359, 60362, 60399, 60402, 60427, 60428, 60816—60831, 60833—60836, 60841, 60844—60850, 60852—60854, 61305, 61648, 63292, 63306—63309, 63311, 63317. Токсичность 61304—61307, 61485, 61494, 61505, 61523, 61660. Произ-во и св-ва катализаторов 61551—61558. Каталитические процессы 61230. Приборы и методы 60784, 61235, 61541. Др. вопр.: Адсорбция 60372, 61225.

## РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор Х. С. Багдасарьян

60265. Первичные процессы в реакциях, инициированных фотовозбужденными изотопами ртути. Ганнинг (Primary processes in reactions initiated by photoexcited mercury isotopes. Gunning Harry E.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 89—95 (англ.)

Изучалась р-ция атомов Hg<sup>206</sup>(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) (частично Hg<sup>198</sup>), фотовозбуждаемых в парах естественной Hg, с рядом в-в, дающих твердые ртутные соединения при фотосенсибилизации ртутью. Устанавливалась степень обогащения изотопом, инициирующим р-цию. Изучались H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, образующие HgO; HCl, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl, BCl<sub>3</sub>, образующие Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br, образующий Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Пары H<sub>2</sub>O дают обогащение Hg<sup>202</sup> в HgO в 32—35% (естественная смесь 29,6%). В смеси H<sub>2</sub>O с бутadiеном (4:1) Hg<sup>202</sup> достигает 90%; подобное обогащение получено для р-ции с Hg<sup>196</sup>(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>): N<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub> не дают обогащения HgOHg<sup>202</sup>. HCl, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> дают в 45% Hg<sup>202</sup>. Подобный результат получен для CH<sub>3</sub>Cl с Hg<sup>198</sup>. Прибавление C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> к HCl увеличивает Hg<sup>202</sup> до 52—60%; BCl<sub>3</sub> не дает Hg<sup>202</sup>; *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br дает меньшее обогащение по сравнению с алкилхлоридами. Полученные результаты обсуждаются. Делается вывод, что первичной р-цией является: Hg<sup>46</sup>(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) + RX → Hg<sup>2</sup>X + R. Тот факт, что в Hg<sup>2</sup>X находят не чистый изотоп Hg<sup>2</sup>, может быть связан с рядом факторов, которые обсуждаются.

Ю. Лядова  
60266. Фотолиз азотана. Серфонтен, Кучке (The photolysis of azoethane. Serfontain H., Kutschke K. O.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 2, 344—353 (англ.)

Исследован фотолиз азотана (I) под действием света  $\lambda$  3660 Å от Hg-дуги среднего давления. Квантовый выход N<sub>2</sub> (ферриоксалатный актинометр) растет с увеличением конц-ии (0,6·10<sup>-3</sup>—7·10<sup>-3</sup> M) и т-ры (28—152°), что указывает на дезактивацию возбужденных молекул I при столкновениях. Основными продуктами являются: N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, среди тяжелых продуктов обнаружены тетраэтилгидразин и диазоэтан. Определена энергия активации р-ции при соединении радикала C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> к I  $E = 6,0 \pm 0,3$  ккал/моль в предположении, что энергия активации рекомбинации C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> близка к нулю.

Г. Лавровская  
60267. Флуоресценция и фотолиз паров гексафтор-ацетона. Окабэ, Стисн (The fluorescence and its relationship to photolysis in hexafluoroacetone vapor. Okade Hideo, Steacie E. W. R.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 137—146 (англ.)

При исследовании фотолиза паров C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>CO (I) ( $\lambda$  3130 Å) обнаружена флуоресценция, спектр которой имеет ширину 3470—6000 Å с максимумом около 4200 Å независимо от давления в области 3—170 мм рт. ст. Тонкой структуры в спектре не обнаружено. Добавки O<sub>2</sub> не меняют характера спектра. При давлениях I 5—50 мм рт. ст. поглощение подчиняется закону Бера, вычисленный коэф. поглощения в 2,4 раза больше, чем для ацетона. Эффективность флуоресценции *Q* немного понижается при давлении O<sub>2</sub> < 1 мм рт. ст. и остается постоянной при увеличении давления. O<sub>2</sub> до 30 мм рт. ст. Из этого авторы делают вывод, что флуоресценция обусловлена главным образом быстрым переходом молекулы I из возбужденного синглетного состояния на нормальный уровень. *Q* увеличивается с повышением давления I, а также при добавлении таких инертных газов, как C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> и CO<sub>2</sub>. Предложен механизм, из которого получена

зависимость между квантовым выходом и давлением как I, так и добавленных инертных газов. А. Чайкин 60268. Хемилюминесценция в системе атомный натрий + атомный водород. Мак-Кинли, Полань (Chemiluminescence in the system atomic sodium plus atomic hydrogen. McKinley J. D., Jr, Polanyi J. C.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 107—113 (англ.)

Пары Na вводились через сопло (радиус 0,05 мм) в реакционный сосуд (РС), в который из разряда в  $H_2$  вытягивались атомы H; при этом возникало диффузионное пламя, интенсивность I которого уменьшалась по мере удаления от сопла и резко падала у стенок РС. На стенках РС обнаружен белый налет (предположительно NaH); одновременно с его появлением возникает вторичное слабое свечение стенок РС. Спектр пламени включает линии D (5890—5896 Å) и  $H_\alpha$  (6560 Å), причем вторая, по мнению авторов, обусловлена рассеянной радиацией разрядной трубки. Диаметр пламени падает с уменьшением подачи Na или H в РС и не изменяется с введением добавок паров  $H_2O$ . При давл. Na (2,5—15)  $\cdot 10^{-3}$  и H 0,4—0,5 мм рт. ст. лишь один из каждых  $5 \cdot 10^4$  поступающих в РС атомов Na участвует в р-ции, обуславливающей люминесценцию ( $Na + Na + H \rightarrow NaH + Na^*$  с числом n квантов эмиссии, приходящихся на одно столкновение, равным  $4 \cdot 10^{-3}$ , или  $Na + H + H \rightarrow H_2 + Na^*$  с  $n = 10^{-5}$ ). Предполагается, что в объеме протекает также р-ция  $Na + H + H_2 \rightarrow NaH + H_2$ , не сопровождающаяся хемилюминесценцией.

Г. Королев 60269. Фотоокисление кетонов в среде, обогащенной  $O^{18}$ . Дани, Кучке (Photooxidation of ketones in an  $O^{18}$  enriched environment. Dunn J. R., Kutschke K. O.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 3, 421—424 (англ.)

Для установления происхождения продуктов фотоокисления (ФО) кетонов из карбонильной и алкильной групп молекулы кетона использован  $O_2$ , обогащенный изотопом  $O^{18}$ . Исследовано ФО паров ацетона и диэтилкетона при действии УФ-излучения  $\lambda \sim 3130$  Å. При ФО ацетона большая доля образующегося  $CO_2$  содержит карбонильную группу кетона. Ацетильные радикалы играют важную роль при т-рах, не превышающих  $175^\circ$ . Пропионильные радикалы, образующиеся при ФО диэтилкетона, значительно менее стабильны и вступают только в р-ции разложения.

И. Верецинский 60270. Фотохимическое восстановление тионина. I. Комплекс тионин — ион железа. Хавеман, Пич (Die photochemische Reduktion des Thionins. I. Der Thionin-Ferroionen-Komplex. Havemann R., Pietsch H.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 208, № 1-2, 98—108 (нем.)

Из зависимости тушения флуоресценции тионина от конц-ии иона  $Fe^{2+}$  и температурной зависимости этого эффекта следует, что тионин образует комплекс с ионом Fe. Константа диссоциации  $K_c = \alpha[Fe^{2+}]/(1 - \alpha) = 3,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. После добавления к конц. слабо-кислотному водн. р-ру тионина  $FeCl_2$  до конц-ии 0,1 M и длительного стояния из р-ра выпадает мелкокристаллич. осадок, имеющий состав 2 тионин ·  $FeCl_2 \cdot 2HCl$ .

И. Верецинский 60271. Применение метода фотопотенциала к исследованию фотолитиза некоторых оксалатных комплексов. Бородин Э. С., Уч. зап. Вильнюск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., Mokslo darbai. Vilniaus univ., Matem. fiz. ir chem. moksly ser., 1957, 7, 139—152

Изучен фотолитиз оксалатных комплексов методом фотопотенциала (ФП). Установлено, что изменение ФП  $(NH_4)_2[Fe(C_2O_4)_3]$  (I) пропорционально логарифму интенсивности света, а скорость фотораспада I пропорциональна 1-й степени интенсивности. Действие

ионов  $C_2O_4^{2-}$ , тормозящее первичный процесс фотолитиза I, обусловлено влиянием на процесс автоокисления и сказывается только в присутствии  $O_2$ . Тушители флуоресценции (ионы  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CNS^-$  и  $I^-$ ) практически не влияют на фотолитиз I, но тормозят фотолитиз уранилоксалата. Действие  $I^-$  связано с образованием свободного йода. В случае р-ции Эдера  $O_2$  не оказывает значительного влияния на начальные процессы  $A^* + C_2O_4^{2-} \rightarrow A^- + C_2O_4^{\cdot -}$  и  $A^- + Hg^{2+} \rightarrow A + Hg^+$  ( $A^-$  — молекула красителя). Удаление  $O_2$  увеличивает выход в случае сенсибилизаторов также, как родулин, сафранин, уранин, и снижает выход в случае  $Fe(3+)$ . Предполагается, что первичный процесс фотолитиза I и уранилоксалата, а также первичный акт сенсибилизации р-ции Эдера состоит в переносе электрона внутри комплекса от координированной группы к центральному иону.

И. Верецинский 60272. Ультрафиолетовое облучение производных пиримидина. II. Замечания о синтезе продукта обратимого фотолитиза урацила. Мур (Ultraviolet irradiation of pyrimidine derivatives. II. Note on the synthesis of the product of reversible photolysis of uracil. Moore A. M.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 281—283 (англ.)

Доказана путем применения хроматографии на бумаге идентичность продукта облучения урацила, образующегося при действии УФ-света на р-р урацила, и продукта восстановления 5,5-дибром-6-гидроксигидроурацила  $Zn$ -пылью и  $CH_3COOH$ . Часть I см. РЖХим, 1958, 7265.

И. Верецинский 60273. Фотодиссоциация на радикалы как причина фототропии производных хинола. Фейхтмайр, Шейбе (Photo-Radikaldissoziation als Ursache der Phototropie bei Chinolderivaten. Feichtmayr F., Scheibe G.), Z. Naturforsch., 1958, 13b, № 1, 51—52 (нем.)

Освещение р-ра тетрахлор-1-кетодигидронафталина (I) в  $CCl_4$  при комнатной т-ре приводит к появлению красной окраски, исчезающей через несколько минут. При длительном освещении происходит необратимая фотохим. вторичная р-ция. На исчезновение красной окраски нафтоксила  $O_2$  не оказывает заметного влияния. При добавлении определенной конц-ии  $Cl_2$  к исходному бесцветному р-ру I при последующем освещении красное окрашивание не появляется. Добавление спирта или гидрохинона сразу же обесцвечивает р-р. Кислотность спиртового р-ра I возрастает при освещении, в облученном р-ре обнаруживается ион  $Cl^-$ . Подобные исследования были также проведены с хинольными производными бензола, нафталина, антрацена и фенантрена. Показано, что фотодиссоциация с образованием радикалов является общим свойством соответствующих замещенных хинольных производных.

И. Верецинский 60274. О кинетике фотохимических превращений и концентрационном тушении флуоресценции 9-моноалкилзамещенных антрацена. Черкасов А. С., Вембер Т. М., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 2, 203—210

Исследована кинетика фотохим. превращений и концентрационное тушение флуоресценции антрацена (I), 9-метил-, 9-этил- и 9-пропилаантрацена, растворенных в этиловом спирте. Происходящие превращения описываются схемой:  $A^* \rightarrow A + h\nu$ ;  $A^* + Q \rightarrow A + Q$  (1);  $A^* + A \rightarrow AA$  или  $AA$  (2);  $AA + O_2 \rightarrow A + AO_2$ , где A, Q, AA и  $AO_2$  — соответственно молекулы исходного в-ва, тушителя, димера и фотооксида, а AA — промежуточный комплекс. Показано, что концентрационное тушение флуоресценции обусловлено протеканием фотохим. р-ции. Константы скорости процессов (1) и (2) для I равны  $3,9 \cdot 10^{10}$  (Q-кислород) и



$0,82 \cdot 10^{10}$ .  $K_1$  и  $K_2$  для 9-метилантрацена больше, чем для I, и уменьшаются при удлинении алкильной цепи.

И. Вережинский

60275. Фотохимическая устойчивость красителей в твердом состоянии. Эджертон, Роч (Photochemical stability of dyes in the solid state. Egerton G. S., Roach A. G.), Nature, 1957, 180, № 4598, 1349—1350 (англ.).

Исследована устойчивость антрахинонов, нанесенных в виде тонких пленок на поверхность кварцевых пластинок или введенных в пленки ацетилцеллюлозы (I), к действию ближнего УФ- и видимого света в токе сухих  $O_2$  или  $N_2$ . Устойчивость 1-аминоантрахинона и особенно 1,4-диаминоантрахинона на кварце, значительно больше, чем на I. Фотохим. устойчивость 2-амино- и 1,5-диаминоантрахинонов, нанесенных на кварц в атмосфере  $N_2$ , существенно больше, чем в атмосфере  $O_2$ . Для пленок I, окрашенных этими же красителями, фотохим. устойчивость меньше. В последнем случае в атмосфере  $N_2$  устойчивость 2-аминоантрахинона меньше, а 1,5-диаминоантрахинона больше, чем в атмосфере  $O_2$ .

И. Вережинский

60276. Влияние ультрафиолетового света на кинетику реакций с участием твердых веществ. Капова Е. И., Сб. научн. тр. Магнитогорский горно-металлург. ин-т, 1957, вып. 13, 43—53.

Исследовано влияние УФ-излучения лампы ПРК-4 на кинетику взаимодействия порошков ацетатов Pb и Hg с газообразным  $H_2S$  при 23°. Освещение всей реакционной системы увеличивает скорость взаимодействия с ацетатом Hg в 2 раза, с ацетатом Pb в 2,5 раза по сравнению со скоростью взаимодействия в неосвещенной системе.

И. Вережинский

60277. Оптические и электрические свойства  $AgN_3$  и его разложение. Мак-Ларен, Роджерс (The optical and electrical properties of silver azide and their relation to its decomposition. McLaren A. C., Rogers G. T.), Proc. Roy. Soc., 1957, A240, № 1223, 484—498 (англ.).

Для выяснения механизма фотохим. разложения  $AgN_3$  (I) исследованы оптич. и электр. свойства кристаллов I при т-рах от +25 до -175°. Показатели преломления в плоскости (010) для белого света, поляризованного в направлениях [001] или [100], равны соответственно 1,82 и > 2. Высокочастотная и низкочастотная диэлектрич. проницаемости равны соответственно 4,06 и  $9,35 \pm 0,4$ . Длинноволновый край оптич. поглощения лежит при  $\sim 3000$  Å. При -175° для света с  $E \parallel [001]$  наблюдается резкая полоса поглощения при 3590 Å. Фотопроводимость наблюдается только при т-рах выше -90°, ее спектральный максимум лежит при 3800 Å, а тепловая энергия активации  $W$  равна  $\sim 0,38$  эв (8,74 ккал/моль). Полоса при 3590 Å приписана экситонам, а  $W$  отождествлена с энергией термич. диссоциации экситона на свободные электрон и дырку; значение  $W$  совпадает с энергией активации фотолиза I при 20° для  $\lambda$  3650 Å. Вычисленная из оптич. данных термич. энергия активации перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости (1,88 эв) совпадает с энергией активации термич. разложения I при т-рах < 190°. На основании полученных результатов и того факта, что I является фотопроводником при тех т-рах, когда идет фотолиз, предложен механизм последнего. Кванты света создают экситоны, которые диссоциируют на свободные электроны и дырки (радикалы  $N_3$ ). Дырки диффундируют к поверхности, превращают на ней ионы  $N_3^-$  в радикалы  $N_3$ , которые дают  $N_2$ , покидающий поверхность. Электроны с ионами  $Ag^+$  на дислокациях и поверхностях кристалла образуют металл. Ag. Термич. разложение I также протекает через стадию образования электронов и дырок (минуя экситоны). Скорость об-

разования тех и других определяет кинетику фотолиза и термоллиза.

А. Хейнман

60278. Химическое измерение излучений. Миндер (Chemische Strahlenmessung. Minder W.), Chimia, 1958, 12, № 1, 17—30 (нем.; рез. англ.).

Обзор р-ций, применяемых для хим. дозиметрии ионизирующих излучений. Библ. 120 назв.

И. Вережинский

60279. Изучение радиолитиза растворов  $FeSO_4$ . III. Растворы, лишенные воздуха, при высоких pH. Ротшильд, Аллен (Studies in the radiolysis of ferrous sulfate solutions. III. Air-free solutions at higher pH. Rothschild Walter G., Allen A. O.), Radiation Res., 1958, 8, № 2, 101—110 (англ.).

Насыщенные  $N_2$  р-ры  $FeSO_4$  с pH 1,57 и 2,1 облучались в запаянных ячейках в отсутствие газовой фазы. Начальные выходы соответственно равны 7,8 и 7,5. После поглощения р-ром некоторой дозы устанавливается стационарное состояние. При облучении смесей  $Fe^{2+} + Fe^{3+}$  всегда вначале наблюдается окисление  $Fe^{2+}$ , даже если конц-ия  $Fe^{3+}$  превышает стационарную. Это указывает, что важную роль в установлении стационарного состояния играет р-ция  $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$  (1).  $Cl^-$  (1 мМ) значительно повышает стационарную конц-ию  $Fe^{3+}$ , трансформируя радикалы OH в атомы Cl, не реагирующие с  $H_2$ , но окисляющие  $Fe^{2+}$ . Определено отношение констант скоростей р-ции  $Fe^{2+} + OH$  и р-ции (1). Определенная для р-ров с pH 2,1 величина отношения констант скоростей р-ций  $O_2$  и  $Fe^{2+}$  с H совпадает со значением ее при pH 0,4, несмотря на значительную разницу кислотностей р-ров. Вероятным объяснением такой независимости от pH в исследованном интервале кислотностей является то, что атом H всегда существует в форме  $H_2^+$ . Приведена таблица отношения констант конкурирующих в этой системе р-ций при pH 1,57 и 2,1. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 53041. В. Шубин

60280. Влияние ионов хлора на радиолитиз воды под действием излучения  $Co^{60}$  в отсутствие воздуха. Кулкес-Пужо (Effet des ions chlore sur la radiolyse de l'eau par les rayons de  $^{60}Co$ , en absence d'air. Koulkès-Pujo Anne-Marie), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 8, 1203—1206 (франц.).

Исследовано образование  $H_2O_2$  и  $H_2$  в р-рах NaCl в отсутствие воздуха. Выход ( $G$ )  $H_2O_2$  при pH 0 растет с увеличением конц-ии  $Cl^-$  от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  М, проходит через максимум в  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  М р-ре  $G(H_2O_2) = 0,36$  и вновь падает в  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  М р-ре. При изменении pH от 0 до 6 при постоянной конц-ии  $Cl^-$   $G(H_2O_2)$  падает и начиная с pH 5 достигает нуля. Выход водорода  $G(H_2)$  равен 0,46 при pH 0—11,7, в интервале pH 11,7—13,3 равен 0,22 и при pH 13,3 падает до 0,08. Снижение  $G(H_2O_2)$  при высоких конц-иях  $Cl^-$  объясняется возможностью взаимодействия атомов хлора с  $H_2O_2$ ; влияние pH на  $G(H_2O_2)$  и  $G(H_2)$  объясняется различными скоростями р-ций с диссоциированными и недиссоциированными формами  $H_2O_2$  и  $HO_2$ .

С. Брусенцева

60281. Влияние ионов хлора на радиационнохимическое образование перекиси водорода. Кулкес-Пужо (Effet des ions chlore sur la formation radiochimique de l'eau oxygénée. Koulkès-Pujo Anne-Marie), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 26, 2510—2513 (франц.).

Исследовано влияние ионов  $Cl^-$  на образование  $H_2O_2$  в р-рах  $H_2SO_4$ , HCl и NaOH с добавками NaCl при облучении  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$  в присутствии воздуха. Изучались р-ры в интервалах pH 0—6 и 11—14. Выход  $H_2O_2$   $G$  не зависит от pH в интервалах 0—1 и 12—13. Присутствие ионов  $Cl^-$  снижает  $G$ . В интервалах pH 1,5—6 и 13—14  $G$  падает с ростом pH. Общий ход зависимости  $G$  от pH в присутствии ионов  $Cl^-$  не изменяет-

ся. Результаты объясняются взаимодействием ионов  $\text{Cl}^-$  с  $\text{OH}$  и атомов  $\text{Cl}$  с  $\text{HO}_2$  и  $\text{O}_2^-$ . С. Брусенцева 60282. Влияние излучения на валентное состояние плутония в азотнокислых растворах. Попов Н. И., Медведовский В. И., Бах Н. А., Атомная энергия, 1958, 4, № 2, 154—160

Исследовано действие рентгеновских лучей на азотнокислые р-ры, содержащие смесь окисленной и восстановленной форм  $\text{Pu}$ . В р-рах, содержащих  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ , происходит окисление  $\text{Pu}$ . Скорость окисления снижается с повышением конц-ий  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{H}^+$ . При добавлении  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  до 0,3  $M$  наблюдается восстановление  $\text{Pu}$ . Выход восстановления снижается с повышением конц-ий  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  и при конц-ии 0,3  $M$  равен нулю. В р-рах с более высоким содержанием  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  начинается окисление  $\text{Pu}$ . Добавление  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в вышеуказанные р-ры во всех случаях ведет к окислению  $\text{Pu}$ . В р-рах, содержащих  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  больше 0,3  $M$ , после доз выше  $1,2 \cdot 10^{21}$  эв/см<sup>3</sup> наблюдается восстановление  $\text{Pu}$ . При таких дозах  $\text{Cr}(6+)$  в р-ре отсутствует. В р-рах, содержащих 1,5 н.  $\text{HNO}_3$ , также происходит восстановление  $\text{Pu}$  после поглощения определенной дозы, начинающееся задолго до исчезновения  $\text{Cr}(6+)$ . Окисление  $\text{Pu}$  в азотнокислых р-рах идет целиком за счет радикалов  $\text{OH}$ . Снижение выхода при высоких конц-иях  $\text{NO}_3^-$  объясняется тем, что  $\text{Pu}$  образует с ним устойчивый комплекс. Атомарный водород, способный восстанавливать  $\text{Pu}$ , целиком захватывается  $\text{NO}_3^-$ . При введении  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  в р-ре образуется  $\text{U}(5+)$ , который и восстанавливает  $\text{Pu}$ . Повышение выхода окисления в присутствии  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  объясняется тем, что он окисляет  $\text{U}(5+)$ . В. Шубин

60283. Радиолитиз и масс-спектрометрия некоторых дейтерированных этанолов. Берр (The radiolysis and mass spectrometry of several deuterated ethanol. Burr John G.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1477—1480 (англ.)

С целью исследования механизма радиолитиз этанола синтезированы  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$  и  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$ . Эвакуированные образцы подвергались действию  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы  $(8-8,5) \cdot 10^{17}$  эв на 1 г  $\text{H}_2\text{O}$  в 1 мин. вплоть до интегральной дозы  $5 \cdot 10^{20}$  эв/г. Замещение  $\text{H}$  на  $\text{D}$  в  $\text{CH}_3$ - и  $\text{OH}$ -группах не изменяет  $G(\text{H}_2) = 3,66$ . В  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$   $G(\text{H}_2) = 2,81$ , в  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$   $G(\text{H}_2) = 2,98$ . Атомы  $\text{H}$  возникают почти исключительно по первичному радикальному процессу  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHON} + \text{H}$ . Из процентного содержания дейтерия в образующемся водороде следует, что последующая р-ция отрыва на 80—90% происходит с водородом  $\text{OH}$ -группы  $\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$  и на 10—20% с водородом  $\text{CH}_3$ -группы по р-ции  $\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$ . Из масс-спектров дейтерированных этанолов следует, что потеря одного атома водорода намного более вероятна, чем одновременная потеря двух атомов. Соотношение пиков  $m/e$ , равное 47 и 46, в масс-спектре  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$  указывает на преобладание процесса отрыва атома  $\text{D}$ . Предположено, что механизм образования атома водорода при действии электронов на газообразный этанол (при  $10^{-5}$  мм рт. ст.) идентичен с механизмом образования атомов  $\text{H}$  при радиолитизе жидкого этанола. И. Верещинский

60284. Радиолитиз уксусной кислоты, содержащей дейтерий и тритий. Берр (The radiolysis of deuterated and tritiated acetic acids. Burr John G.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1481—1483 (англ.)

Для выяснения механизма радиолитиз уксусной к-ты (I) синтезированы дейтеропроизводные  $\text{CH}_3\text{COOD}$  и  $\text{CD}_3\text{COOH}$ , а также I, содержащая  $\text{CH}_3\text{COOT}$  и  $\text{ST}_3\text{COOH}$ . При действии  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  (мощность дозы  $8 \cdot 10^{17}$  эв/мин на 1 г  $\text{H}_2\text{O}$ , интегральная доза до  $\sim 1 \cdot 10^{20}$  эв на 1 г I) в I  $G(\text{H}_2) = 0,45$ ; в  $\text{CD}_3\text{COOH}$

$G(\text{H}_2) = 0,30$  (41,4% D); в  $\text{CH}_3\text{COOD}$   $G(\text{H}_2) = 0,38$  (16,5% D). В I и  $\text{CH}_3\text{COOD}$   $G(\text{CH}_4) = 3,15$ ; в  $\text{CD}_3\text{COOH}$   $G(\text{CH}_4) = 2,59$  (51%  $\text{CD}_3\text{H}$  и 49%  $\text{CD}_4$ ). При радиолитизе I, содержащей  $\text{ST}_3\text{COOH}$ , 34,9% исходной активности  $\text{T}$  находится в образующемся  $\text{CH}_4$ . Радиационная химия I осложняется нахождением I в состоянии димера при т-рах до 150°. Полученные результаты указывают на преобладающую роль радикального механизма образования  $\text{CH}_4$ :  $\text{I} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{COOH}$ ;  $\text{CH}_3 + \text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{COOH}$  или  $\text{CH}_3\text{COO}$ . Экспериментально найденное и статистически ожидаемое процентное содержание  $\text{D}$  в водороде близко друг к другу, что говорит в пользу радикального, а не мол. механизма образования водорода. И. Верещинский

60285. Корреляция между масс-спектрометрическими и радиолитическими данными. Берр (A correlation between mass spectra and radiolysis data. Burr John G.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1483—1486 (англ.)

Для выяснения роли мол. и радикальных р-ций проведено сравнение данных радиолитиз меченых органических соединений в жидкой фазе и масс-спектров этих соединений. В случае этанола установлено подобие механизма образования  $\text{H}_2$  в обоих случаях (РЖХим, 1958, 60283). Образование  $\text{CH}_4$  по радикальному механизму при радиолитизе уксусной к-ты (см. пред. реф.) согласуется с соотношением высоты пиков  $\text{COOH}^+$  и  $\text{CO}_2^+$  в ее масс-спектре. Отношение высоты пиков  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  и  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  в масс-спектре  $\text{C}_2\text{H}_6$  подтверждает преобладающую роль мол. механизма образования  $\text{H}_2$  при радиолитизе смесей  $\text{C}_2\text{H}_6$ - $\text{C}_2\text{D}_6$  (РЖХим, 1957, 40711). Соотношение высоты пиков  $m/e$  76 и  $m/e$  77 в масс-спектре бензола указывает, что 24%  $\text{H}_2$  образуется по мол. механизму. Это отношение близко к данным, полученным для радиолитиз жидкой смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{D}_6$  (Burton M., Patrick W. N., Disc. Faraday Soc., 1952, 12, 88). Корреляция с масс-спектрами может полностью отсутствовать, если при радиолитиз образуются органические радикалы с большим числом степеней свободы, способные вступать в р-ции рекомбинации и диспропорционирования. И. Верещинский

60286. Сравнительное действие  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на парадиалогенбензолы. Деппире (Action comparée du rayonnement  $\gamma$  du  $\text{Co}^{60}$  sur les para-dihalogénobenzènes. Depireux Joseph), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, 43, № 10, 751—755 (франц.; рез. англ.)

Действие  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на мол. структуры твердых образцов  $n$ -дихлор-,  $n$ -дибром- и  $n$ -дидиобензолов исследовано по ослаблению интенсивности их чистых квадрупольных спектров. Наблюдаемые аномалии в радиационной чувствительности объяснены на основе их связи с кристаллич. структурой. И. Верещинский

60287. Индуцируемая излучением изомеризация алкилхлоридов. Уайли, Джарбо, Харрелл, Парриш (Radiation-induced isomerisation of alkyl chlorides. Wiley Richard H., Jarboe C. Harry, Harrell J. R., Parrish D. J.), Proc. Chem. Soc., 1957, Dec., 347 (англ.)

Облучение  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$   $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  приводит к изомеризации в  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , при дозах 18—66  $\cdot 10^6$  рентген превращение составляет 9,8—30%. Кол-во изомера линейно возрастает при повышении дозы, выход  $G$  равен 54—62. При облучении 1,3-дихлорпропана (доза 17  $\cdot 10^6$  рентген) образуются 1,2-дихлорпропан,  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  и аллилхлорид в отношении 4:5:1. Наблюдаемое кол-во аллилхлорида мало вследствие полимеризации. Предложена схема р-ций, включающая миграцию атома хлора и отрыв водорода.

И. Верещинский

60288. Влияние ядерного излучения на разложение моногидрата стифната свинца. Фланаган (Effects of nuclear irradiation upon the decomposition of lead

stypnate  
re, 1953, 18  
Исследова  
тидрата сти  
лученного в  
тер кривых  
газа от вре  
от дозы в  
нии и интер  
ной образц  
мало влияе

60289. Об  
лических  
формстой  
Стрейна  
salts of p  
acids in  
Takuy  
Nucl. Ch  
Методам

дионного  
количество  
лей в ваку  
(поток  $10^4$   
интеграл  
лучены сл  
облучения  
 $\text{HPO}_4$ :  $\text{H}_2\text{P}$   
(2,5),  $\text{H}_2\text{P}$   
(2),  $\text{H}_2\text{PO}_4$   
(43,6). Дл  
Радиоакт  
лученных  
сильно от  
рами про  
комбини  
 $\text{O}_2$  на раз  
казывают  
частью н  
жающими  
60290. Ф  
челл  
John  
493—49  
Указан  
теории с  
тельность  
связывак  
несут по  
ми проя  
но не эл  
зуются и  
стадии п  
состоит  
жены по  
ми и мо  
ший рос  
исходит  
а затем  
механиз  
ний кри  
светоточ  
зарядны  
Автор у  
служит

60291. ме ес  
ской  
кинос  
См. Р



stypnate monohydrate. Flanagan Ted B.), Nature, 1958, 181, № 4601, 42—43 (англ.)

Исследовано термич. разложение (197—228°) моногидрата стифната Pb, как необлученного, так и облученного в реакторе. Облучение не влияет на характер кривых зависимости давления образовавшегося газа от времени, но скорость процесса в зависимости от дозы возрастает; присутствие воздуха при облучении и интервал между облучением и термич. обработкой образца не имеют значения.  $\gamma$ -Излучение  $\text{Co}^{60}$  мало влияет на последующее термич. разложение.

А. Эршлер  
60289. Облучение нейтронами некоторых кристаллических солей фосфорной, фосфористой и гипофосфористой кислот в вакууме. Саллерс, Сато, Стрейни (Neutron irradiation of some crystalline salts of phosphoric, phosphorous, and hypophosphorous acids in vacuum. Sellers Philip A., Sato Takuya R., Strain Harold H.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 5, № 1, 31—47 (англ.)

Методами хим., электрохроматографич. и активационного анализов идентифицированы и определены количественно продукты облучения ряда безводн. солей в вакууме. Облучение производилось нейтронами (поток  $10^{13}$  см<sup>-2</sup> сек<sup>-1</sup>, время 24 часа) или  $\gamma$ -лучами (интегральная доза  $3 \cdot 10^6$  рентген). Для нейтронов получены следующие результаты (указаны продукты облучения, в скобках — выход в мол. %):  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$  (100), следы P и  $\text{H}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  (25),  $\text{H}_2\text{PO}_3$  (89),  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (4),  $\text{H}_2$ , P;  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  (2),  $\text{H}_2\text{PO}_3$  (20),  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (62),  $\text{H}_2$ , P;  $\text{PH}_3$ :  $\text{PH}_3$  (56,4),  $\text{H}_2$  (43,6). Для  $\gamma$ -лучей результаты качественно те же. Радиоактивность продуктов облучения выше, чем облученных в-в. Продукты облучения солей в вакууме сильно отличаются от найденных различными авторами продуктов облучения на воздухе, что объяснено комбинированным действием излучения и наличием  $\text{O}_2$  на различных стадиях облучения. Результаты показывают, что энергия отдачи атомов P большей частью недостаточна для разрыва хим. связей с окружающими атомами соли.

А. Хейнман  
60290. Фотографическая чувствительность. Митчелл (La sensibilité photographique. Mitchell John W.), Sci. et inds photogr., 1957, 28, № 12, 493—496 (франц.)

Указаны основные положения развитой автором теории светочувствительности: области светочувствительности (ОС) и адсорбированные молекулы  $\text{Ag}_2\text{S}$  не связывают междузельных ионов  $\text{Ag}^+$  и поэтому не несут положительный заряд. ОС не являются центрами проявления, а молекулы  $\text{Ag}_2\text{S}$  захватывают дырки, но не электроны. Центры скрытого изображения образуются на поверхности ОС через две промежуточные стадии путем соединения  $\text{Ag}^+$  и фотоэлектронов; они состоят из трех атомов Ag и одного иона  $\text{Ag}^+$ , заряжены положительно и поэтому не окисляются дырками и могут служить центрами проявления. Дальнейший рост более крупных частиц фотолитич. Ag происходит путем последовательного захвата ионов  $\text{Ag}^+$ , а затем фотоэлектронов, а не наоборот, в отличие от механизма Герни — Мотта. На основе этих представлений критикуется теория Матейца о том, что центры светочувствительности представляют собой многозарядные частицы  $\text{Ag}_n^{m+}$ ,  $\text{Au}_n\text{Ag}_m^{m+}$  и  $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Ag}_m^{m+}$ . Автор указывает, что такие частицы должны были бы служить центрами проявления уже до освещения.

А. Хейнман

60291. О природе светочувствительности и механизме ее формирования при созревании фотографической эмульсии. Чибисов К. В., Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 10(20), 8—11  
См. РЖХим, 1957, 50814.

60292. Исследование структуры серебряных центров в фотографической эмульсии. Ратнер И. М., Чибисов К. В., Каргин В. А., Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 10 (20), 31—40  
См. РЖХим, 1957, 60192.

60293. Использование радиоизотопов для анализа первичного и проявленного серебра в фотографических эмульсиях. Тельес-Пласенсия (Emploi des radio-isotopes pour l'analyse de l'argent primaire ou développé dans les émulsions photographiques: (I) nouvelles techniques. Tellez-Plasencia H.), Sci. et inds photogr., 1956, 27, № 9, 337—345 (франц.)  
Исследованы условия применения радиоизотопов для колич. определения первичного и проявленного Ag и установления его локализации в фотоэмульсии. Разработаны методы введения радиоизотопов в эмульсию и приведены характеристики ряда изотопов с указанием их назначения.

А. Хейнман

60294. Желатина, адсорбированная на эмульсионных микрокристаллах. Вуд (The absorbed gelatin of emulsion grains. Wood H. W.), J. Photogr. Sci., 1957, 5, № 6, 146 (англ.)

Обнаружено, что желатина, прочно связанная с эмульсионными микрокристаллами, не вытесняется неонными смачивателями и что эмульсии, подвергнутые серебряной (восстановительной) сенсibilизации, не десенсибилизируются поверхностноактивными в-вами. Сделан вывод, что в отличие от осадков и крупных кристаллов галоидного Ag, полных желатиной после кристаллизации, эмульсионные микрокристаллы, выросшие в присутствии желатины, очень прочно адсорбируют или удерживают желатину. По мнению автора, продукты восстановительной сенсibilизации (Ag или  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) находятся не в желатине, а тесно связаны с  $\text{AgBr}$ . По-видимому, нуклеопротеины могут входить в решетку  $\text{AgBr}$ , вызывая ее расширение, как это наблюдалось на кристаллах галогенидов щел. металлов.

А. Хейнман

60295. Некоторые особенности физического созревания бромосеребряных аммиачных эмульсий. Малиновский (Einige Eigentümlichkeiten der physikalischen Reifung von Silberbromid-Ammoniakemulsionen. Malinowski J.), Z. wiss. Photogr., 1957, 51, № 7-12, 200—208 (нем.)

В продолжение работы (РЖХим, 1958, 53050) показано, что эксперим. результаты согласуются с предположением об избирательной и необратимой адсорбции компонентов желатины на кристаллах  $\text{AgBr}$ , препятствующей их коалесценции после эмульсификации.

Ю. Мошковский

60296. Образование золя золота в присутствии защитных коллоидов и комплексообразователей и проблема сенсibilизации золотом фотографических эмульсий. Крумменерль (Die Goldsolbildung in Gegenwart von Schutzkolloiden und Komplexbildnern als Beitrag zum Problem der Goldsensibilisierung. Krummenert Th.), Z. wiss. Photogr., 1957, 51, № 7-12, 137—156 (нем.)

Колориметрическим методом изучено образование золя Au (I) из  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{CNS})_2]$  (II) в р-рах желатины и поливинилового спирта в присутствии восстановителей (аскорбиновая к-та, ронгалит), комплексообразователей (этилендиаминтетрауксусная к-та, гликокол, ионы  $\text{CN}^-$ ) и ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Кинетика образования I сильно зависит от величины pH и присутствия восстановителей. Установлено существование комплекса II с желатиной. Добавление  $\text{Cu}^{2+}$  в реакционную смесь ускоряет образование I, а при больших конц-ях  $\text{Cu}^{2+}$  золь флоккулирует. Аналогичное действие оказывают тиосульфатные к-ты. Тормозящее действие комплексообразователей на р-цию образования I растет в ряду гликокол < этилендиаминтетрауксусная к-та <  $\text{CN}^-$ .

Показано, что нельзя судить о пригодности желатины для изготовления фотоэмульсий, сенсibilизированных р-ром II, по ее р-ции с тиобарбитуровой к-той. Желатины с высокой конц-ей лабильной S непригодны для сенсibilизации р-ром II. Смесь поливинилового спирта с аскорбиновой к-той восстанавливает II, а комплексобразователи и ионы  $\text{Cu}^{2+}$  оказывают такое же влияние, как в случае желатины. Ю. Мошковский

60297. Определение затраты энергии понизирующим излучением при образовании серебра скрытого фотографического изображения. Богомолов К. С., Масленникова Н. В., Разоренова И. Ф., Аносова Н. В., Жарков В. Н., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 6, 408—412. Методом потенциометрич. титрования определено кол-во металлич. Ag, образующегося в результате облучения фотослоев электронами с энергией 30—80 кэв. На образование одного атома Ag затрачивается энергия 35—40 эв. Для этих же фотослоев квантовый выход металлич. Ag при облучении светом с  $\lambda$  436 мμ равен 0,5. А. Хейнман

60298. Исследование электронной чувствительности фотографических эмульсий. Богомолов К. С., Добросердова Е. П., Жарков В. Н., Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 10 (20), 41—49. См. РЖХим, 1956, 57600; 1957, 3887

60299. Действие света на первичные центры фотографического слоя. Кириллов Е. А., Нестерова Е. А., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 6, 401—403

Исследовано влияние красного света ( $\lambda > 650$  мμ) на спектр поглощения (в области 550—780 мμ) первичных центров в незасвеченной мелкозернистой AgBr-эмульсии. Красный свет разрушает первичные центры. Сделан вывод, что эти центры являются центрами светочувствительности и представляют собой частицы металлич. Ag, расположенные на поверхности зерен AgBr. Первичные центры равномерно разрушаются по всему спектру, т. е. и вне области прозрачности ИК-фильтра. Это показывает, что центры светочувствительности более однородны по своим размерам, чем центры фотохим. окраски, которые разрушаются избирательно. А. Хейнман

60300. Сенсинометрическое исследование в широком диапазоне освещенности. IX. О поведении бромо-серебряной эмульсии при изменении продолжительности эмульсификации и созревания и содержания йодистого серебра. Эггерт, Вартбург (Sensitometrische Studien in weiten Belichtungsbereichen. IX. Über das Verhalten einer Silberbromidemulsion bei Variation der Fällungs- und Reifzeiten sowie des Silberjodidgehaltes. Eggert J., Wartburg R. von), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 6, 693—715 (нем.)

В интервале времен освещения 630—6,3·10<sup>-5</sup> сек. проведено сенсинометрич. исследование 72 фотоэмульсий, различающихся содержанием  $\text{NH}_3$  и AgJ, а также продолжительностями эмульсификации, 1-го и 2-го созревания. Статистич. методом показано влияние указанных факторов на отклонение от закона взаимозаместимости при проявлении в обычном, поверхностном и глубинном проявителях. Сделан вывод, что современные статистич. методы расчетов представляют большую ценность для технологии изготовления фотоэмульсий. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 31832.

Ю. Мошковский  
60301. Исследование температурных зависимостей и энергии активации фотографического проявления. Шеберстов В. И., Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 10(20), 77—93

Исследовано влияние различных факторов на энергию активации проявления вуали  $E_v$  и изображения  $E_{\text{из}}$ , а также на степень избирательного действия прояви-

теля U. С увеличением времени 2-го созревания эмульсии  $E_v$  уменьшается непрерывно и особенно быстро после достижения максим. чувствительности  $S_m$ . Разность  $E_{\text{из}} - E_v$  — только до момента достижения  $S_m$ . Разность  $\Delta E = E_v - E_{\text{из}}$  и U максимальны при  $S_m$ . Добавки KI к эмульсии увеличивают, а добавки KCl уменьшают  $E_v$  и  $E_{\text{из}}$ . Противовуалирующие в-ва (KBr, бензотриазол) увеличивают  $\Delta E$ . В присутствии стабилизатора (5-метил-7-окси-2,3,4-триазаиндолизин)  $E_v$  и  $E_{\text{из}}$  при 2-м созревании не изменяются. С ростом U растет  $E_v$ . Показано, что  $\ln U = \ln k_1 + k_2 \Delta E$ , где  $k_1$  и  $k_2$  — постоянные. А. Хейнман

60302. Физические методы исследования проявления зерен и определение спектральной чувствительности фотослоев. Вебер (Fizikalne metode za istraživanje zrna i određivanje spektralne osjetljivosti fotografskih slojeva. Weber Karlo), Kemija u industriji, 1957, 6, № 12, F-52—F-53 (серб.-хорв.)

60303. Роль константы диссоциации при фотографическом проявлении гидрохиноном. Штауде, Тейпель (Die Rolle der Dissoziationskonstanten bei der photographischen Entwicklung mit Hydrochinon. Staude H., Teupel M.), Z. wiss. Photogr., 1957, 51, № 7—12, 161—168 (нем.)

Исследованы зависимость между проявляющими свойствами и константой диссоциации производных гидрохинона, а также влияние заместителей Cl, Br и  $\text{CH}_3$  и величины pH проявителя на скорость проявления, которая определяется как обратная величина продолжительности индукционного периода.

Ю. Мошковский

60304. О влиянии строения и некоторых физико-химических полиметинового красителя на их сенсibilизирующее действие. Левкоев И. И., Лафшиц Э. Б., Натансон С. В., Шевшиков Н. Н., Сытник З. П., Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 10 (20), 55—67

На основании обсуждения собственных и литературных данных авторы приходят к следующим выводам. Кол-во адсорбирующихся на галогидном серебре красителей в значительной степени обуславливается их склонностью к агрегации. На склонность к агрегации и на эффективность красителей большое влияние оказывает основность входящих в их состав гетероостатков, наличие в них, а также в полиметиновой цепи заместителей и длина полиметиновой цепи. С удлинением полиметиновой цепи, как правило, понижается эффективность сенсibilизатора и увеличивается десенсибилизирующее действие, а также появляется значительное вуалирующее действие, которое обычно тем больше, чем выше основность красителей и тем легче они образуют комплексы с ионами серебра. Вступление заместителя в полиметиновую цепь часто увеличивает склонность красителя к переходу в агрегированное состояние. Определенной зависимости между электронным характером заместителя и его влиянием на склонность красителя к переходу в состояние различной степени агрегации не наблюдается. Вступление в полиметиновую цепь электронодонорных заместителей приводит к увеличению суммарного сенсibilизирующего действия, тогда как электроноакцепторные заместители резко снижают его. Действие заместителей в гетероостатках связано с основностью последних. В малоосновных красителях вступление электронодонорных заместителей повышает их эффективность, тогда как в сильноосновных понижает. Вступление слабоотрицательных заместителей в красители с сильноосновными гетероостатками повышает их сенсibilизирующее действие. Сравнение спектров сенсibilизации и поглощения соответствующих эмуль-



Слоенных слоев показывает, что они не всегда симбатны, так как активность Н-агрегатов часто бывает значительно ниже активности мол. формы, хотя наблюдаются и обратные зависимости. Относительные активности  $M$  и  $J$ -состояний также могут измениться в довольно широких пределах. Н. Спасокукоцкий 60305. Адсорбция сенсibilизаторов и тормозителей на бромистом серебре, осажденном в отсутствие защитного коллоида. Хайн, Лангхаммер, Штауде (Adsorption von Reif- und Hemmkörpern an bindemittelfrei gefälltem Bromsilber. Hayn I., Langhammer G., Staude H.), Photogr. Kongress, 1957, 93, № 6, 83—89 (нем.)

Определена адсорбция цистина (I), цистенна (II), тиазolidинкарбоновой к-ты (III), тиосульфата (IV) и фотографически активных примесей желатины на порошке AgBr, осажденном в присутствии избытка ионов  $Br^-$  и  $Ag^+$ . Качеств. оценка адсорбции получена путем сравнения фотографич. свойств эмульсий, изготовленных с добавкой р-ра каждого из этих в-в до и после его обработки порошком AgBr. Показано, что I и II адсорбируются только на AgBr, полученном в избытке  $Ag^+$ , а III и IV — на AgBr, полученном как в избытке  $Ag^+$ , так и в избытке  $Br^-$ .

Ю. Мошковский

См. также: Фотохимия 59800, 60012—60019, 60021, 60209. Радиационная химия 60022, 60023, 60038, 60039. Теория фотографич. процесса 60008, 60009. Приборы и методы 60751, 60787

## РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор М. Д. Сурова

60306. Скорость звука в смесях растворов электролитов. Канатова Р. Ф., Кудрявцев Б. Б. В сб.: Применение ультразвуку. к исслед. вещества. Вып. 6. М., 1958, 145—138

Описана эксперим. установка и приведены результаты измерения оптич. методом скоростей звука ( $C$ ) в смесях 60%-ного водн. р-ра NaJ и 25%-ного водн. р-ра KCl в интервале 20—80°. Рассчитаны адиабатич. сжимаемость ( $\phi_k$ ), кажущейся мол. объем ( $\phi_v$ ), мол. скорость звука ( $R$ ) и величина  $c^2v/2$  ( $v$  — уд. объем). В исследованной смеси правило Рао не выполняется. Абс. величина  $R$  характеризуется в основном мол. объемом. Зависимость  $\phi_v$  и  $\phi_k$  от корня квадратного из конц-ии носит сложный характер. Концентрационная зависимость плотности аналогична наблюдаемой зависимости для смеси метилового и бутилового спиртов. Акустич. свойства смеси вышеприведенных двух р-ров во многом напоминают акустич. свойства смеси индивидуальных органич. жидкостей, что подтверждает отсутствие резкого различия между ними.

Б. Кудрявцев

60307. Потенциалы ультразвуковых колебаний в коллоидных растворах, в растворах электролитов и в чистых жидкостях. Рютгерс, Ригол (Ultrasonic vibration potentials in colloidal solutions, in solutions of electrolytes and in pure liquids. Rutgers A. J., Rigole W.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 1, 139—143 (англ.)

С помощью усовершенствованного прибора, описанного ранее (Rutgers, Vidts, Nature, 1950, 165, 109), измерены потенциалы, образующиеся в жидкостях под действием стоящих ультразвуковых волн. При частоте ультразвука  $10^6$  сек.<sup>-1</sup> амплитуда потенциала  $V_0$  для колл. р-ра AgJ равна  $\sim 1$  мв, для водн. р-ра CsCl (несимметричный электролит) 20 мв. Для чистых жидкостей  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $(CH_3)_2CHOH$ ,  $C_7H_{16}$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5NO_2$  величины  $V_0$  равны соответственно 40;

55; 18,8; 10; 8,1; 5,6; 0; 5,9 мв. Ни одно из предлагаемых объяснений причин появления потенциалов под действием ультразвука в чистой жидкости не согласуется с полученными результатами. И. Слоним 60308. Скорость распространения ультразвуковых волн в тройных жидких системах. Елизарова Н. П., Кудрявцев Б. Б. В сб.: Применение ультразвуку. к исслед. вещества. Вып. 6. М., 1958, 105—114

Приведены результаты сопоставления вычисленных на основании данных о поверхностном натяжении и эксперим. величин скоростей звука в тройной системе  $C_6H_6 - CCl_4 - (C_2H_5)_2O$ . Точность расчета скорости звука  $\sim 10\%$ . Подтверждено отсутствие резкого различия между индивидуальными жидкостями и жидкими смесями. Свойства многокомпонентных жидких смесей характеризуются теми же физ.-хим. параметрами, что и свойства индивидуальных жидкостей. Многие закономерности, справедливые для индивидуальных жидкостей, выполняются для жидких смесей. Условия, определяющие идеальность жидких смесей, поэтому нужно рассматривать как особенности, являющиеся не следствием одного свойства системы, а результатом того, что действительное число компонентов системы больше предполагаемого. Б. Кудрявцев 60309. Распространение ультразвука в реагирующей жидкой смеси. Балин С. А., Кудрявцев Б. Б. В сб.: Применение ультразвуку. к исслед. вещества. Вып. 6. М., 1958, 79—89

Оптическим методом измерены скорости ультразвука в водн. р-рах уксусного ангидрида (конц-ия  $\leq 32\%$ ) в процессе его гидратации. В исследованном интервале конц-ий скорость звука в реагирующей смеси не изменяется в ходе р-ции. Построена диаграмма скорости звука — состав смеси для системы вода — уксусный ангидрид. Возникновение прочного хим. соединения устанавливается на диаграмме по появлению сингулярной точки (излом кривой) при составе смеси, отвечающем хим. соединению. Изучена зависимость скорости звука от частоты (4—19 Мгц) в смесях вода — уксусный ангидрид и вода — уксусная к-та. Обнаружена отрицательная дисперсия (скорость звука уменьшается с возрастанием частоты), которая, по мнению авторов, обусловлена резонансными явлениями и которую можно рассматривать как акустич. аналогию аномальной дисперсии в оптике. Роль резонаторов играют мол. комплексы, квазипериодически возникающие в жидкости, при этом период определяется средней продолжительностью жизни комплекса.

Б. Кудрявцев

60310. Скорость звука и молекулярная скорость звука в водных растворах сахаридов и многоатомных спиртов. Номото, Кисимото (Nomoto Otchiko, Kishimoto Tadashi), Кобаяси рикаку канкюсё хококу, Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res., 1957, 7, № 2, 136—143 (японск.; рез. англ.)

Интерферометрически измерены и табулированы скорости ультразвука (частота 1,43 Мгц) в водн. р-рах фруктозы, раманоэ, сахарозы, лактозы и рафинозы и многоатомных спиртов (эритрита и маннита) при  $t$ -рах 5—30°. Вычисление мол. скоростей звука (МСЗ) показало, что в исследованном интервале конц-ий (до 20 вес.%) МСЗ линейно зависит от состава р-ра при выражении последнего в мол. долях. МСЗ, соответствующая переохлажд. состоянию растворенного в-ва и полученная линейной экстраполяцией эксперим. данных, на 10—20% меньше величин, вычисленных по правилу аддитивности атомных инкрементов. Последнее авторы объясняют разветвленностью молекул сахаров.

Б. Кудрявцев

60311. К обсуждению адиабатической сжимаемости смесей жидкостей. Ротхардт (Zur Diskussion der

adiabatischen Kompressibilität in Flüssigkeitsgemischen. Rothhardt Ludwig), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 207, № 5-6, 397-401 (нем.)

Отклонение от идеального поведения смесей жидкостей проявляется в изменении адиабатич. сжимаемости на величину  $\Delta\beta$ . В ряде случаев (спирты, полиспирты, вода) это изменение объясняется наличием сильных насыщаемых межмолекулярных сил. В других случаях (смеси углеводородов) изменение адиабатич. сжимаемости вызывается различием в ходе потенциальных кривых взаимодействия различных молекул смеси. Произведено вычисление  $\Delta\beta$  для модельной двухкомпонентной линейной цепочки молекул. Установлено, что  $\Delta\beta \neq 0$ , если: а) различны потенциальные константы молекул смеси, в) различны их радиусы, с) при смешении жидкостей увеличивается их объем. См. также РЖХим, 1956, 9241; 1957, 60202. Э. Казбеков 60312. Диэлектрическая постоянная и молярный объем органических веществ в воде. Линденберг (Constante diélectrique et volume molaire des substances organiques dans l'eau. Lindenberga A. Bernard), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 2, 265-267 (франц.)

Для 16 органич. в-в (ОВ) вычислены значения их парц. молярных объемов  $V$  в 1  $M$  водн. р-ра по ф-ле:  $V = \{1000 \delta + [(1000 \delta)^2 + 4 p_0 p_s v^2]^{1/2}\} / 2 p_0$ , где  $\delta = p_m - p_0$ ;  $p_0$ ;  $p_s$  и  $p_m$  — соответственно поляризация в 1  $cm^3$  чистой воды, чистого ОВ и его 1  $M$  р-ра,  $V$  — молярный объем чистого ОВ. Величина  $p$  рассчитывалась по ф-ле Онзагера:  $p = (D - 1)(1 + 0,5/D)/4,5$ ; значения диэлектрич. постоянных жидкостей  $D$  взяты из литературных данных. В. Любимов

60313. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. V. Исследование термодинамических свойств хлористого водорода в спирто-водных смесях. Александров В. В., Измайлов Н. А., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 404-412 (рез. англ.). Измерена э. д. с. цепи  $Pt(H_2) | HCl | AgCl Ag$  в смесях этилового (I),  $n$ -бутилового и изобутилового спиртов с водой конц-ий 0,05—1  $M$ . Определены нормальные потенциалы  $E_0^{CM}$ , нулевые ( $\lg \gamma_0^{CM}$ ) и концентрационные (в функции конц-ии  $HCl$ ) коэф. активности. Выведены ур-ния для  $E_0^{CM}$  и  $\lg \gamma_0^{CM}$ . При малых добавках воды опытные данные удовлетворительно описываются приближенным ур-нием  $E_0^{CM} - E_0^M = 0,591 \lg [1 + K_r C_{H_2O}/C_0^M]$  (1), где  $K_r$  — константа равновесия  $p$ -ции  $MH^+ + H_2O \rightleftharpoons M + H_3O^+$ ,  $M$  — неводн. р-ритель,  $c$  — конц-ия в  $mol/l$ . Предложено использовать ур-ние (1) для определения  $K_r$  из измерений э. д. с. в смесях метанол-вода и  $I$ -вода  $\lg \gamma_0^{BL} = (\sum U_i^{H_2O} - \sum U_i^{CM}) / 2,3 \times 2kT$  ( $U_i$  — работы сольватации ионов,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  —  $t$ -ра) не является линейной функцией  $I/D$  ( $D$  — диэлектрич. проницаемость). По мнению авторов, это объясняется перестройкой сольватных оболочек ионов при изменении состава смешанного р-рителя. При содержании  $H_2O \geq 20$  мол. % сольватные оболочки состоят из молекул  $H_2O$ . Часть IV см. РЖХим, 1958, 35515. Ю. Кесслер

60314. Исследования в неводных растворителях. Часть IV. Растворимость и электропроводности ацетатов некоторых металлов в этаноламин и в этиленгликоле. Муниаппан, Анджанеялу (Investigations in non-aqueous solvents. Part 4. Solubility and conductances of some metal acetates in ethanoline and ethylene glycol. Muniyappan T., Anjaneyalu B.), Current Sci., 1957, 26, № 10 319-320 (англ.)

При 30° ранее описанным методом (РЖХим, 1958, 42670) измерены электропроводности  $\lambda$  солей  $(CH_3COO)_3La$  (I),  $(CH_3COO)_3Ce$  (II),  $(CH_3COO)_4Th$  (III)

в безводн. моноэтаноламине (IV) и в этиленгликоле (V). Величины  $\lambda$  для I, II и III разных конц-ий приведены в таблице. Определенные величины растворимости (1 г соли на 100 г р-рителя) для I, II и III в IV соответственно равны 23,78; 41,36; 70,81, а в V 2,02; 1,60; 0,41. Выделены сольваты V с ацетатами лантана и церия, содержащие по 2 молекулы V на одну молекулу соли. Часть III, РЖХим, 1958, 56851. Н. Хомутов 60315. Определение константы  $K$  методом непрерывных вариаций. Применение этого метода к исследованию равновесия между йодом и йодидом кальция в водных растворах. Сакелларидис (Détermination de la constante  $K$  d'après la méthode des variations continues. Application à l'étude de l'équilibre entre iode et iodure de calcium en solutions aqueuses. Sakellariadis Paul), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 282-288 (франц.)

Для определения константы диссоциации  $K$  комплекса  $AmBn$  методом непрерывных вариаций выведено ур-ние:  $K[n - (m + n)X_m] = \Gamma^{m+n-1} q^{n-1} (q + n) \cdot X_m - n]^{m+n} / m^{n-1} n^{m-1} (q - 1)^{m+n-1}$ , где  $X_m$  — кол-во  $cm^3$  р-ра В с конц-ией  $q$   $g$   $mol/l$  ( $q \neq 1$ ), при прибавлении к которому 1 —  $X_m$   $cm^3$  р-ра А с конц-ией  $\Gamma$   $mol/l$ , получается максим. конц-ия комплекса. При  $q = 1$ ,  $X_m = n / (m + n)$  определяют состав комплекса. Для повышения точности расчета  $K$  малоустойчивых комплексов определяют не  $X_m$ , а  $X$  и  $X'$  ( $X < X_m$  и  $X' > X_m$ ) и решают систему ур-ний  $K \cdot Z = [\Gamma(1 - X) - mZ]^m [q\Gamma X - nZ]^n$ , где  $Z$  — неизвестная конц-ия комплекса. Рассмотрены различные варианты этого решения в зависимости от отношения  $m/n$ . Проведено спектрофотометрич. изучение при 2600—3200 Å р-ции между  $J_2$  и  $CaJ_2$  в водн. р-ре с использованием метода непрерывных вариаций. Установлено, что в эквимольных р-рах обоих в-в  $X_m$  зависит от конц-ий р-ров; при отношении мол. конц-ий ( $J_2$ ) : ( $CaJ_2$ ) = 2 : 1 такая зависимость не наблюдается. Предложен следующий механизм образования комплекса  $2J_2 + 2J \rightleftharpoons J_2^2 + 2J_2 + CaJ_2 \rightleftharpoons CaJ_6$ . Определена константа диссоциации  $CaJ_6$ , равная  $1,4 \cdot 10^{-3}$  при 25°. Отмечено, что расчет с применением  $X$  и  $X'$  вместо  $X_m$  снизил ошибку определения с 12 до 2%. Б. Каппи

60316. Спектрофотометрическое изучение ионной ассоциации в водных растворах. Панкхерст, Вулмингтон (A spectrophotometric study of ionic association in aqueous solutions. Panckhurst M. H., Woolmington K. G.), Proc. Roy. Soc., 1958, A244, № 1236, 124-139 (англ.)

Измерены коэф. экстинкции в водн. р-рах чистых солей  $K_4[Fe(CN)_6]$  (I),  $K_3[Fe(CN)_6]$  (II),  $TiClO_4$  (III),  $Ti_2SO_4$  (IV),  $Ti_4[Fe(CN)_6]$  (V) и смесей  $LaCl_3$  (VI) + I. Для р-ров I (0,0004—0,025  $M$ ), II (0,0005—0,0025  $M$ ), III (0,00005—0,02  $M$ ) не обнаружено отклонений от закона Бера. Для р-ров IV (0,007—0,03  $M$ ), V (0,0002—0,001  $M$ ) и VI + I (0,0003  $M$  I; 0,0002—0,001  $M$  VI) отклонения от закона Бера значительны. Последнее объясняется равновесием в р-рах:  $TiSO_4 \rightleftharpoons Ti^+ + SO_4^{2-}$ ,  $Ti[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons (VII) \rightleftharpoons Ti^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$  и  $La[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons (VIII) \rightleftharpoons La^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$  (для смесей VI + I). Для последних двух случаев наличие в р-рах ионной ассоциации указанного состава подтверждено методом непрерывных изменений (Job P., Ann. Chim., 1928, 9, 113). Коэф. активности рассчитывались по ур-нию Дебая и Гюккеля. Вычисленные константы диссоциации  $K \cdot 10^4$  для VII при 25, 35 и 50° соответственно равны:  $10,1 \pm 0,8$ ;  $8,9 \pm 0,5$  и  $8,7 \pm 0,8$ ; для VIII при 25°  $0,087 \pm 0,015$ . Для VII вычислены стандартные изменения свободной энергии (4,1 ккал/моль), энтальпии (—1,1 ккал/моль) и энтропии (—17,4 энтр. ед.). Проведено краткое обсуждение полученных результатов с точки зрения теории ионной ассоциации Бьеррума. А. Шейн



60317. Изучение поведения дву-одновалентных солей в водных растворах. Часть XI. Ацетат бария. Найк, Прасад (Studies in the behavior of bi-univalent salts in aqueous solutions. Part XI. Barium acetate. Nayak B., Prasad B., J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 9, 640—642 (англ.).

При  $35 \pm 0,02^\circ$  измерены э. д. с. ячейки типа  $\text{Hg} | (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}_2, (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}, (\text{c}_1) | \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ (насыщ.)} | (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}, (\text{c}_2), (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}_2 | \text{Hg}$ , а также растворимости йодата Ba в р-рах  $\text{KNO}_3$  и в р-рах  $\text{CH}_3\text{COOK}$ . Опытные данные указывают на полную диссоциацию нитрата Ba в водн. р-рах вплоть до конц-ии 0,1 M и тем самым подтверждают ранее высказанное Прасадом предположение (РЖХим, 1955, 5335). Часть X см. РЖХим, 1955, 20836.

Н. Хомутов

60318. Ионизация серной кислоты. Керкер (The ionization of sulfuric acid. Kerker Milton), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3664—3667 (англ.).

При помощи метода Шерилла и Нойеса (Sherill M. S. Noyes A. A., J. Amer. Chem. Soc., 1926, 48, 1861), в основе которого лежит применение величин электропроводностей и чисел переноса, вычислены константы второй стадии ионизации  $\text{K}$  серной к-ты при 18 и  $50^\circ$ , соответственно равные  $1,24 \cdot 10^{-2}$  и  $5,3 \cdot 10^{-3}$ . Отмечено согласие найденных авторами величин  $\text{K}$ , а также Шерилем и Нойесом (для  $25^\circ$ ), с величинами  $\text{K}$ , полученными спектрофотометрич. методом и методом э. д. с. Для различных величин ионной силы  $\text{I}$  вычислены эквивалентные электропроводности ионов бисульфата (при 18, 25,  $50^\circ$ ), а также сопоставлены коэф. активности  $\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} / \gamma_{\text{HSO}_4^-}$

(при  $25^\circ$ ), полученные методами электропроводности, э. д. с. и фотоколориметрически. В большом диапазоне  $\text{I}$  (до  $\sqrt{\text{I}} = 3,5$ ) наблюдается хорошее согласие величин  $\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} / \gamma_{\text{HSO}_4^-}$ , найденных разными методами.

Н. Хомутов

60319. Определение термодинамической константы диссоциации сернистой кислоты на основании потенциометрических и спектрофотометрических измерений. Чута, Беранек, Писецкий (Stanovení thermodynamické druhé disociační konstanty kyseliny siřičité na základě měření potenciometrických a spektrálně fotometrických. Čuta František, Beránek Eduard, Písecký Jan), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1614—1617 (чешск.).

Определена величина второй константы диссоциации сернистой к-ты как на основании кривых титрования, так и спектрофотометрически. Спектрофотометрич. исследования проведены в буфере из уксуснокислого аммония (рН 9) необходимой ионной силы. Графически при экстраполировании до  $\mu = 0$  найдена вторая термодинамич. константа  $\text{K}_2$  диссоциации, равная  $(0,71 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$ . Ошибка расчета вследствие предположения, что при рН 9 сернистая соль ионизируется до 99%,  $< 1\%$ .

О. Knessl

60320. К вопросу о величинах констант ионизации угольной кислоты. Еременко В. Я., Гидрохим. материалы, 1957, 27, 122—134

Обсуждены и сопоставлены литературные данные по константам ионизации угольной к-ты для интервала т-р  $0^\circ$ — $50^\circ$ . На основе сопоставления опытных и теоретически вычисленных растворимостей карбоната кальция автор считает наиболее надежными данными для первой константы ионизации  $\text{K}_1 = (\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-) / \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-} / (\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2) \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ , значения, полученные ранее (Harned H., Davis K., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2030). При этом величина термодинамич. первой константы ионизации угольной к-ты при  $20^\circ \text{K} \cdot 10^7$  равна 4,147.

Н. Хомутов

60321. Константы диссоциации триоксиглутаровой кислоты. Давиденко Н. К., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 859—862

По данным потенциометрич. титрования вычислены (без учета коэф. активности). константы диссоциации ксилотриоксиглутаровой к-ты при  $20^\circ$ , равные  $\text{K}_1 = 8,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{K}_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$ .

В. Рабинович

60322. Растворимость воды в органических растворителях. Лафт (Water solubility in organic solvents. Luft N. W.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 391, 446—447 (англ.).

На основании литературных данных составлена номограмма для вычисления растворимости воды (в интервале от  $-20$  до  $+120^\circ$ ) в  $\text{CCl}_4$ , циклогексане, ксилоле, толуоле, бензоле, гексане, нитробензоле,  $n$ -толуолу, ацетилацетоне, изоамиловом спирте и в простых эфирах (метилбутиловом, метилизобутиловом, диэтиловом, этилпропиловом, этилизопропиловом, дипропиловом и диаллиловом).

В. Рабинович

60323. Бензоилхлорид как полярный растворитель. Пол, Сингх (Benzoyl chloride as a polar solvent. Paul Ram Chand, Singh Gurdev), Current Sci., 1957, 26, № 12, 391—392 (англ.).

Определены растворимости ряда окислов и солей металлов в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  (I) при  $30^\circ$ . Показано, что сильно ионные соединения в нем нерастворимы, ковалентные растворимы хорошо,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  в р-ре не сольватированы,  $\text{CdO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  сольватированы слабо,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{CdS}$  легко образуют промежуточные комплексы или претерпевают ионный обмен с I, что используют при получении безводн. хлоридов, по схеме:  $\text{HgO} + 2\text{I} \rightarrow \text{HgO} \cdot 2\text{I} \rightarrow \text{HgCl}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ . В случае сульфидов образуется  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{S}$ . Промежуточные комплексы наблюдаются также при растворении хинолина, пиридина и  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиколинов. Аналогично I ведут себя оксалат, нитрит и карбонат бензоила. См. РЖХим, 1958, 46072.

А. Дулов

60324. Физические свойства и строение растворов кислот жирного ряда в ацетоне. Голик А. З. Мочарнюк Р. Ф., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 1, 33—36

Исследованы в широком интервале конц-ий вязкость  $\nu$ , плотность  $d$ , крит. т-ра  $t_k$  и скрытая теплота испарения  $L$  р-ров муравьиной (I), уксусной (II), пропионовой (III), масляной (IV) и капроновой (V) к-т в ацетоне (VI).  $\nu$  и  $d$  изучены в интервале  $20$ — $95^\circ$ , а  $L$  — при  $40^\circ$ . Кривые температурной зависимости  $\nu$  располагаются в порядке возрастания величины  $t_k$ . Зависимость  $\nu$  от т-ры имеет экспоненциальный вид и является сложной функцией конц-ии. Рассчитан мол. объем VI, растворенного в I, II, III, IV, V. Сжатие VI возрастает с увеличением конц-ии к-ты и с повышением т-ры. Обнаружены р-ры с практически одинаковыми  $t_k$  и совмещающимися политермами  $\nu$ .

Р. Мочарнюк

60325. Критическая опалесценция твердых растворов. Мюнстер, Загель (Kritische Opaleszenz fester Lösungen. Münster A., Sagel K.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 20, 535—536 (нем.); Molec. Phys., 1958, 1, № 1, 23—43 (нем.; рез. англ., франц.).

Описано регистрируемое рентгенографически явление в бинарных металлич. сплавах, аналогичное крит. опалесценции жидких смесей. Приведены кривые рентгеновского рассеяния под малыми углами для сплава Al-Zn. Измерения электропроводности в этой системе показали, что крит. конц-ии (атомной доле)  $\text{Zn}$   $x = 0,395 \pm 0,002$  соответствует крит. т-ра  $351,5 \pm 0,4^\circ$ . Вблизи этой т-ры корреляция положений захватывает 15 атомных порядков, т. е.  $\sim 13 \text{ Å}$ , тогда как при  $360^\circ$  исчезает уже 3-й порядок. В отличие от жидких смесей температурный интервал крит. опалесценции в

твердых р-рах довольно широк ( $\sim 5^\circ$ ); тогда как концентрационные интервалы в обоих случаях примерно одинаковы ( $\Delta x \approx 0,1$ ). Л. Пырк

**60326.** Криоскопическое поведение воды и азотной кислоты в расплавленном нитрате аммония. Кинан (Cryoscopic behavior of water and nitric acid in fused ammonium nitrate. Keenan A. G.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 6, 780—782 (англ.)

Криоскопически изучалось поведение  $H_2O$  (I) и  $HNO_3$  (II) в расплаве  $NH_4NO_3$  (III). На основании низких значений давления пара авторы считают, что I и II связаны в комплексы типа  $H_2O \cdot NO_3^-$  и  $HNO_3 \cdot NO_3^-$ . Остаточные продукты частичного терморазрушения III при повышенных т-рах криоскопически ведут себя так же, как смеси I и II в модельных опытах в соответствующих стехиометрич. соотношениях. В свете полученных данных обсуждается ряд р-ций, предложенных для объяснения механизма терморазрушения III (РЖХим, 1956, 25155). А. Попов

См. также: Растворимость 60165, 60169, 60196, 60198. Термодинамика р-ров 60146. Термохимия р-ров 60116, 60130, 60143. Диффузия 60073, 60112. Структура и исслед. свойств веществ в р-рах 59871, 59888, 59889, 59901, 59939. Гидролиз 60211, 60219, 60223, 60226. Твердые р-ры 60029, 60135, 60189. Расплавы 59891

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы О. А. Есин, В. В. Лосев

**60327.** Определение электропроводности некоторых концентрированных растворов электролитов при помощи трансформаторного моста. Калверт, Корнелиус, Гриффитс, Сток (The determination of the electrical conductivities of some concentrated electrolyte solutions using a transformer bridge. Calvert Raymond, Cornelius John A., Griffiths Victor S., Stock D. Irwin), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 47—53 (англ.)

Подробно описаны схемы трансформаторных мостов, пригодных для обычных и безэлектродных определений электропроводности конц. р-ров электролитов при работе на токах звуковой частоты. Приведены опытные данные по электропроводности, полученные в безэлектродной ячейке, для р-ров  $BaCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $K_3Fe(CN)_6$  и  $K_4Fe(CN)_6$  при  $25^\circ$ . Воспроизводимость результатов 0,02%.

**60328.** Электропроводность тетрабутиламмоний-тетрафенилбората. Фуосс, Берковиц, Херш, Петруччи (Conductance of tetrabutylammonium tetraphenylborate. Fuoss Raymond M., Berkowitz Joan B., Hirsch Ernest, Petrucci Sergio), Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1958, 44, № 1, 27—32 (англ.)

Большинство р-ров солей и минер. к-т в воде дают кривые  $(\lambda, V/c)$ , к которым предельная касательная, определяемая у-нием Онзагера, подходит сверху, в то время как почти все соли в неводн. р-рителях со значительно меньшей диэлектрич. постоянной  $D$ , чем у воды, дают кривые, к которым предельная касательная подходит снизу. Кривые первого типа должны также наблюдаться для р-рителей с меньшей  $D$ , чем у воды, если размеры ионов достаточно велики. Возможен переход от первого ко второму типу кривых с изменением  $D$  р-рителя, вследствие ассоциации ионов. Для подтверждения теоретич. выводов сообщаются предварительные данные об электропроводности тетрабутиламмоний-тетрафенилбората при  $25^\circ$  в пропиленкарбонате, ацетонитриле, нитробензоле и смеси ацетонитрила с  $CCl_4$  при больших разбавлениях. Б. Марков

**60329.** Электропроводность расплавов  $PbO-B_2O_3$ . Фелпс, Грейс (Electrical conductivity of  $PbO-B_2O_3$  melts, Phelps Wm. C., Jr, Grace R. E.), J. Metals, 1957, 9, № 11, 1147—1148 (англ.)

Измерена уд. электропроводность  $\chi$  расплавленного  $B_2O_3$  и сплавов  $PbO + B_2O_3$  с применением Pt-электродов при  $650-850^\circ$  как при нагревании, так и при охлаждении расплава. Эксперим. данные выражаются у-нием  $\chi = A \exp(-Q/RT)$ , где  $A$  — постоянная,  $Q$  — энергия активации электропроводности. Для чистого расплавленного  $B_2O_3$   $Q = 30$  ккал/моль, для сплавов, содержащих 2,4 и 4,0 мол.%  $PbO$ ,  $Q = 27$  ккал/моль. Г. Н.

**60330.** Исследование электролитической подвижности углерода, бора, азота, а также хрома, кремния и фосфора в армо-железе и стали. Эрдман-Еснитцер (Untersuchungen zur elektrolytischen Überführbarkeit von Kohlenstoff, Bor, Stickstoff sowie Chrom, Silizium und Phosphor in Armeeisen und Stahl. Erdmann-Jesnitzer Friedrich), Neue Hütte, 1957, 2, № 6, 349—361 (нем.; рез. англ. франц., русск.)

Исследование проводилось в атмосфере  $Ag$  при  $i > 1300$  а/см и т-рах  $> 1000^\circ$  в  $\gamma$ -области соответствующих сплавов. В пределах точности опыта  $Si$ ,  $Mn$ ,  $P$  и  $Cr$  обладают электролитич. подвижностью. В диффундирует как к катоду, так и к аноду;  $N$  переносится к аноду.

**60331.** Электролитический перенос в  $\alpha$ -фазе системы  $Ag-Zn$ . Феллер, Хейман, Вефер (Elektrolytische Überführung in der  $\alpha$ -Phase des Systems  $Ag-Zn$ . Feller H. G., Neumann Th., Wever H.), Z. Naturforsch., 1958, 13a, № 2, 152—160 (нем.)

В продолжение работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1957, 40772; 50563), изучался перенос ионов в твердом сплаве  $Ag-Zn$  ( $\alpha$ -фаза) при прохождении постоянного тока ( $4-6$  а/мм<sup>2</sup>) в атмосфере  $Ag$  в течение 6—8 час. при  $500-560^\circ$ . Конц-ия  $Ag$  с катодной стороны образца снижалась на 1—1,5 ат.%, с анодной увеличивалась на 1,5—2 ат.% по сравнению с исходной. Средние числа переноса  $Zn$  и  $Ag$  равны соответственно  $3 \cdot 10^{-7}$  и  $6 \cdot 10^{-7}$  з-ион/ф. Перенос положительных ионов к аноду объясняется тем, что сила, вызванная передачей импульсов электронами проводимости упорядоченным ионам кристаллич. решетки и направленная к аноду, в  $\sim 10^3$  раз больше силы электрич. поля, увлекающей ионы к катоду. В. Любимов

**60332.** Ионная проводимость пятиокиси тантала при высокой напряженности электрического поля. Брей Джейкобс, Янг (Ionic conduction at high electric field strengths in tantalum pentoxide. Bray A. R., Jacobs P. W. M., Young L.), Proc. Phys. Soc., 1958, 71, № 459, 405—415 (англ.)

Измерена напряженность электрич. поля в окисной пленке (ОП) на  $Ta$ -аноде в р-рах  $H_2SO_4$  и пириновой к-ты в ацетоне в зависимости от плотности тока при т-рах от  $-63$  до  $+90^\circ$ . Рост ОП происходит за счет ионной проводимости; электронная проводимость ОП ничтожно мала. Полученные данные подтверждают точку зрения о наличии двух энергетич. барьеров (вблизи поверхности металла и внутри ОП), которые определяют скорость роста ОП. Пространственный заряд, возникающий при движении ионов  $Ta$  сквозь ОП, создает в ней электрич. поле, напряженность которого меняется с расстоянием. Ю. Плеско

**60333.** Современное состояние вопроса о потенциалах системы  $Ce(4+) - Ce(3+)$ . Уодсуорт Дьюк, Гёц (Present status of cerium (IV) — cerium (III) potentials. Wadsworth Earl, Duke Frederick R., Goetz C. A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1824—1825 (англ.)

Обзор эксперим. данных по влиянию различных ф-

на потен  
что расщ  
ных по к  
ных комп  
системы  
60334. (1  
ди путе  
ла. Не  
corper  
gements  
1957, 68  
Измере

от механ  
к одному  
6 м), во  
Cu, соотв  
образце,  
участках  
60335. 3

ников.  
тора с  
пу. На  
Данки  
№ 11, 5  
Изучал

держател  
сквозь ка  
типа. По

$Mg^{2+}$  зна  
 $Na^+$ , в т  
не завис  
няется, ч  
 $Na^+ : Ca^{2+}$   
численны  
в ядыви  
 $Mg^{2+}$  вы

**60336.** И  
лино ст  
сорбции  
Мерк  
СССР, 1  
Принци

жения ме  
ные и та  
ляется а  
или само  
описаны  
адсорбци  
меня, т-р  
изучать  
(в частн  
ного заря  
цию неск  
примени  
различно

**60337.** С  
лизе ра  
П. П., С  
181—184  
При эл  
(о добавк  
тродом (S  
соответст  
ств ток  
Т и In  
(амальгам  
зерного т  
(КП) ам  
даются 2



на потенциал системы  $\text{Ce}(4+) - \text{Ce}(3+)$ . Отмечено, что рассчитанный, исходя из спектрофотометрич. данных по константам образования и гидролиза сульфатных комплексов  $\text{Ce}(3+)$ , нормальный потенциал этой системы совпадает с  $E_0$ , определенным потенциометрически ( $-1,74$  в). С. Майрановский

60334. Определение энергии холодной обработки меди путем измерений электрохимического потенциала. Перес (Determination of cold-work energy in copper by means of electrochemical potential measurements. Peres Asher), Bull. Res. Council Israel, 1957, Сб. № 1, 9—12 (англ.)

Измерена э. д. с. цепи  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{Cu}$  в зависимости от механич. нагрузки  $P$  (до  $25 \text{ кг/мм}^2$ ), приложенной к одному из электродов (Cu-проволока). Э. д. с. (до  $8 \text{ мВ}$ ), возникающая вследствие пластич. деформации Cu, соответствует, по-видимому, не среднему  $P$  на всем образце, а наибольшим значениям  $P$  на отдельных участках электрода.

Ю. Плесков  
60335. Электрохимические исследования ионообменных. Часть 23. Диффузия и электромиграция раствора смеси солей сквозь катионообменную мембрану. Нагамацу (Nagamatsu Masatoshi), Дзюки какаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 11, 565—570, E-117—E-118 (японск.; рез. англ.)

Изучалась скорость диффузии и миграции р-ра, содержащего смесь солей ( $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ ), сквозь катионообменную мембрану сульфокислотного типа. Показано, что скорость диффузии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  значительно уменьшается в присутствии ионов  $\text{Na}^+$ , в то время как скорость диффузии последнего не зависит от присутствия  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Этим объясняется, что соотношения продиффундировавших кол-в  $\text{Na}^+ : \text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+ : \text{Mg}^{2+}$  значительно выше, чем вычисленные на основании коэф. диффузии, измеренных в индивидуальных р-рах. Скорость миграции  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  выше, чем  $\text{Na}^+$ . Часть 22 см. РЖХим, 1957, 74108.

Ю. Плесков  
60336. Применение метода меченых атомов к изучению строения двойного электрического слоя и адсорбции ионов на металлах. Балашова Н. А., Меркулова Н. С., Тр. Ин-та физ. химии. АН СССР, 1957, вып. 6, 12—19

Принцип метода заключается в том, что при погружении металла в р-р, содержащий изучаемые стабильные и такие же радиоактивные ионы (РИ), определяется адсорбция РИ по изменению активности р-ра или самого металла (РЖХим, 1956, 6486). Подробно описаны конструкции приборов, позволяющие изучать адсорбцию и обмен в зависимости от потенциала, времени, т-ры и состава р-ра. Описанный метод позволяет изучать совместную адсорбцию катионов и анионов (в частности, с целью определения потенциала нулевого заряда металла), а также одновременную адсорбцию нескольких различных катионов и анионов при применении радиоактивных индикаторов с сильно различающимися радиохим. характеристиками.

В. Иванов  
60337. О потенциалах индия и таллия при электролизе растворов их солей с ртутным электродом. Цыб П. П., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та цветн. мет., 1956, № 1, 181—188

При электролизе  $0,1 \text{ M}$  р-ров сульфатов  $\text{Tl}$  и  $\text{In}$  (с добавкой  $1 \text{ моль/л}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) со стационарным  $\text{Hg}$ -электродом ( $S = 32 \text{ см}^2$ ) при конц-ях  $\text{Tl}$  и  $\text{In}$  в амальгаме соответственно  $0,01$ — $3,5$  и  $0,01$ — $1 \text{ M}$  и низких плотностях тока ( $i$ ) зависимость потенциала  $E$  от конц-и  $\text{Tl}$  и  $\text{In}$  в амальгаме соответствует ур-нию Нернста (амальгама и р-р перемешивались мешалкой пропеллерного типа,  $340 \text{ об/мин}$ ). При катодной поляризации (КП) амальгамы  $\text{In}$  в р-ре  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдаются 2 участка: с ростом  $i$  до  $3 \text{ ма/см}^2$   $E$  сдвигается

в отрицательную сторону на  $0,41$ — $0,45$  в, при дальнейшем росте  $i$   $E$  изменяется медленно; при анодной поляризации (АП)  $E$  мало возрастает с ростом  $i$ . При КП амальгамы  $\text{Tl}$  в р-ре  $\text{Tl}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  с ростом  $i$  до  $125 \text{ ма/см}^2$   $E$  сдвигается лишь до  $0,05$  в. С повышением т-ры ( $18$ — $53^\circ$ ) КП амальгамы  $\text{In}$  уменьшается, АП практически не изменяется; поляризация амальгамы  $\text{Tl}$  почти не зависит от т-ры. Путем электролитич. разложения амальгам  $\text{In}$  и  $\text{Tl}$  эти металлы практически полностью извлекаются из амальгам.

Г. Тедорадзе

60338. О потенциалах индия при электролизе растворов его сернокислой соли с ртутным электродом. Саюн М. Г., Цыб П. П., Хим. наука и пром-сть, 1937, 2, № 6, 803—804

См. пред. реф. Показано также, что с увеличением конц-и амальгамы  $\text{In}$  от  $1$  до  $30 \text{ г-атом/л}$  потенциал амальгамного анода при малых плотностях тока сдвигается на  $0,13$  в в отрицательную сторону; потенциал анода почти не меняется при изменении конц-и  $\text{In}(3+)$  в р-ре от  $0,01$  до  $0,5 \text{ M}$  и кислотности р-ра от  $0,1$  до  $5 \text{ г-экв/л}$ .

В. Лосев

60339. Электролиз водных растворов солей роданистой меди. 6. Влияние поверхностноактивных веществ на электролиз растворов комплексных солей роданистой меди. Ниснока, Исигуро, Макино, Корё какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 416—419 (японск.)

Изучено влияние добавок поверхностноактивных неионных в-в (различных торговых и синтезированных образцов полиоксиэтиленлаурилового и полиоксиэтиленнилового эфиров) на электроосаждение  $\text{Cu}$  из р-ров состава  $0,1$ — $1,5 \text{ г/л}$   $\text{CuCNS}$  и  $5,5$ — $15 \text{ моль}$   $\text{NH}_4\text{CNS}$ . В присутствии добавки  $0,1$ — $1 \text{ г/л}$  поверхностноактивного в-ва перенапряжение на катоде увеличивается, выделение  $\text{H}_2$  уменьшается. Сообщение 5 см. РЖХим, 1956, 64601.

Л. Яновская

60340. Структура химически осажденного никеля. Голденштейн, Ростокер, Шосбергер, Гутцейт (Structure of chemically deposited nickel. Goldenstein A. W., Rostoker W., Schossberger F., Gutzeit G.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 2, 104—110 (англ.)

Изучена структура  $\text{Ni}$ -осадков, осажденных при каталитич. восстановлении  $\text{Ni}$  в присутствии гипофосфитных ионов. Рентгенографич. и электронографич. методами показано, что  $\text{Ni}$ -осадки, содержащие  $7$ — $10 \text{ вес.}\%$   $\text{P}$ , имеют аморфную структуру, не зависящую от природы подкладки, способа получения и толщины осадка. Металлографич. исследование показало, что  $\text{Ni}$ -осадки являются плотными, свободными от пустот и соответствуют рельефу поверхности подкладки. При травлении осадков в них обнаруживаются дефекты роста, связанные с шероховатостью поверхности подкладки. Свежевосстановленный  $\text{Ni}$  находится в метастабильном состоянии и при низких т-рах легко переходит с выделением тепла в равновесное состояние смеси фаз кристаллич.  $\text{Ni}$  и кристаллич.  $\text{Ni}_3\text{P}$ .

З. Соловьева

60341. Цементация некоторых металлов из их карбонатов амальгамой натрия. Волкова Л., Даушева М., Бюл. научн. студ. о-ва. Казахск. ун-т, 1957, вып. 7, 14—16

Установлено, что  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Zn}$  полностью вытесняются из р-ров их карбонатов амальгамой  $\text{Na}$  с образованием соответствующих амальгам;  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Mn}$  цементируются частично, а  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ca}$  не цементируются.

З. Соловьева

60342. Влияние некоторых физико-химических факторов на электродный потенциал цинка при цементации свинца из щелочных растворов. Шалавина Е. Л., Столярова Е. И., КазССР Гылым Акад.

хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 4 (15), 30—37 (рез. каз.)

Изучено изменение электродного потенциала  $E$  Zn при цементации Pb в р-рах NaOH. Присутствие Pb в р-ре смещает  $E$  в положительном направлении, особенно резко в начальный период осаждения Pb и при больших конц-ях Pb в р-ре. При уменьшении конц-и Pb в процессе цементации  $E$  медленно смещается в отрицательную сторону. Перемешивание р-ра ускоряет изменение  $E$ . Увеличение конц-и NaOH (114—440 г/л) и т-ры (20—40°) приводит к более отрицательным значениям  $E$ , к более медленному изменению  $E$  в положительном направлении в процессе цементации и к меньшей скорости вытеснения Pb из р-ра.

З. Соловьева

**60343. Контактное восстановление металла из раствора.** Дроздов Б. В., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 2, 211—218

Обсуждается механизм процесса контактного восстановления (КВ) металлов из р-ра твердыми и жидкими металлами. КВ является окислительно-восстановительной р-цией, в которой катодный и анодный процессы тесно взаимосвязаны. Показано, что структура твердой пленки вытесняемого металла является пористой, причем она может быть различной в зависимости от условий осаждения, как при электроосаждении. Твердая пленка оказывает сопротивление дальнейшему осаждению металла. На примере контактного восстановления Cu посредством Ni показано уменьшение восстановительного потенциала металла и увеличение окислительного потенциала р-ра. Процесс КВ подчиняется закономерностям электрохим. кинетики.

З. Соловьева

**60344. Серебро в опытах по растворению, адсорбции и обмену.** Кинг (Silver in dissolution, adsorption and exchange experiments. King Cecil V.), Bull. India Sec. Electrochem. Soc., 1956, 5, № 2, 36—41 (англ.)

Критически обсуждены литературные данные и работы автора (РЖХим, 1955, 28637; 1958, 46163). Предполагается, что обмен между Ag и р-ром его солей идет в 3 стадии: быстрый обмен с одним — двумя поверхностными слоями, медленный обмен с первыми 10—20 атомными слоями и обмен со всей массой образца.

Л. Ковба

**60345. Предельный ток при электролитической полировке меди в растворе 20 н.  $H_3PO_4$ .** Зембурга, Михалик (The limiting current during electrolytic polishing of copper in a 20 N  $H_3PO_4$  solution. Zembuga Z., Michalik W.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 11, 1073—1079, LXXXVIII (англ.; рез. русск.)

Для решения вопроса о лимитирующей стадии процесса электрополировки (ЭП) Cu в 20 н.  $H_3PO_4$  исследована зависимость предельного тока  $i$  (пред.) растворения Cu от конц-и (с) ионов Cu и от числа оборотов ( $m$ ) цилиндрич. Cu-анода, а также определены эквивалентная электропроводность ( $\lambda$ ) и вязкость ( $\eta$ ) р-ра. Показано, что ЭП протекает при  $E$  от +0,82 до +1,6 в (н. в. э.). С ростом  $m$  от 60 до 670 об/мин  $i$  (пред.) растет линейно с  $m$ . При  $m = 400$  об/мин эксперим. данные выражаются ур-нием:  $1/i(\text{пред.}) = A + Bc$ . Найдено, что  $\eta$  и  $1/\lambda$  линейно зависят от  $c$ , причем  $i(\text{пред.}) \eta = \text{const}$  и  $i(\text{пред.}) \lambda = \text{const}$  при изменении  $c$ . Предполагается, что лимитирующей стадией ЭП является диффузия радикала фосфорной к-ты к поверхности анода, причем переход Cu в  $Cu^{2+}$  происходит через промежуточное образование окисной фазы.

Г. Тедорадзе

**60346. Исследование кинетики анодного растворения германия.** Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г., Ж. физ. химии, 1958, № 2, 413—417 (рез. англ.)

Изучено анодное окисление монокристаллич. Ge  $n$ - $p$ -типа в 0,1 н. NaOH и HCl. Поляризационные кривые в интервале  $i$   $10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup> подчиняются ур-нию Тафеля с коэф.  $b = 0,12$  в независимо от типа проводимости Ge. При  $i > 3 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup> на  $p$ -Ge сохраняется логарифмич. зависимость  $i$  от  $\phi$ , в то время как на  $n$ -Ge наблюдается ток насыщения, который возрастает при освещении электрода слабым рассеянным светом. В области тока насыщения  $\phi$  сильно меняется во времени, что связано, по-видимому, с окислением поверхности Ge при высоких положительных  $\phi$ . При растворении Ge образуется  $Ge(4+)$  с выходом по току  $\sim 100\%$ . Полученные данные подтверждают сделанное ранее (РЖХим, 1956, 28626) предположение, что кинетика анодного растворения Ge  $n$ -типа определяется скоростью диффузии дырок к поверхности раздела Ge/электролит из глубины электрода.

Ю. Плесков

**60347. Анодные процессы при электролизе кислого фторида кобальта.** Каппанна, Талати (Anodic reactions in the electrolysis of acid-cobalt-fluoride. Kappanna A. N., Talaty E. R.), Current Sci., 1958, 27, № 1, 18 (англ.)

При электролизе р-ра  $CoF_2$  в HF (при относительно содержании  $CoF_2$  менее 10:1) на аноде образуется черный осадок  $Co_2O_3 \cdot 2H_2O$ . Не наблюдалось окисления Co до  $Co(4+)$ .

Ю. Плесков

**60348. Изучение анодного поведения кобальта в щелочных растворах осциллографическим методом.** Файзуллин Ф. Ф., Юлдашева Л. К., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 2, 154—157

Путем осциллографич. регистрации кривых заряжения (КЗ) изучено анодное поведение Co в 1 и 10 н. NaOH при 25 и 100° (при  $i$  0,01 и 0,05 ма/см<sup>2</sup>). На анодных КЗ имеются 3 задержки потенциала  $\phi$ : для первой  $\phi$  от —0,63 до —0,40 в, (н. в. э.), для второй +0,12 в и для третьей +0,70 в. Такое же число задержек имеется и на катодных КЗ. На основании сравнения этих значений  $\phi$  с  $\phi$  соответствующих окислительно-восстановительных систем для Co делается предположение об анодном окислении Co с последовательным образованием  $Co(OH)_2$ ,  $Co(OH)_3$ ,  $CoO_2$ .

Ф. Файзуллин

**60349. Потенциографическое исследование анодного поведения кобальта в растворах NaOH.** Файзуллин Ф. Ф., Юлдашева Л. К., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 2, 163—165

В продолжение работы, опубликованной ранее (см. пред. реф.), методом автоматич. записи кривых потенциала — время ( $\phi$ ,  $t$ ) изучено анодное поведение Co в р-рах NaOH (0,1; 1 и 10 н.) при 25, 80 и 100° и различных  $i$  (1,2; 7,5; 15 и 20 ма/см<sup>2</sup>). На кривых ( $\phi$ ,  $t$ ) имеются 3 задержки  $\phi$  при —0,50, +0,30 и +0,75 в. На основании сравнения значений  $\phi$  этих задержек с  $\phi$  окислительно-восстановительных систем для Co предполагается, что анодное окисление Co происходит с последовательным образованием  $Co(OH)_2$ ,  $Co(OH)_3$  и  $CoO_2$ .

Ф. Файзуллин

**60350. Осциллографическое исследование анодного поведения меди в растворах NaOH.** Файзуллин Ф. Ф., Кочман Э. Д., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 2, 158—162

Исследовано анодное окисление Cu в 1 и 10 н. NaOH при 25, 45 и 65° методом осциллографич. регистрации кривых заряжения. Показано, что первичным продуктом анодного растворения при поляризации Cu в р-рах NaOH является  $Cu_2O$ . В разб. р-рах NaOH и при низкой т-ре образуется пленка из  $Co(OH)_2$ . При более высоких т-ре и конц-ях NaOH пассивация Cu-анода вызывается образованием пленки из  $CuO$ . Обсуждается механизм анодного формирования пассивирующих пленок на Cu. Ф. Файзуллин



**60351. Анодное окисление никеля в растворах едкого натра при низких плотностях тока.** Дезидерьева И. П., Файзуллин Ф. Ф., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 2, 166—169

Методом автоматич. записи кривых потенциал — время ( $\varphi, t$ ) (РЖХим, 1957, 12280) изучено анодное окисление Ni в 0,01; 0,1 и 1,0 н. NaOH при 25, 50 и 100° ( $i$  15—200  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). На кривых ( $\varphi, t$ ) имеются 3 задержки  $\varphi$  при 0,15; 0,42 и 0,55 в; на основании сравнения этих значений с  $\varphi$  соответствующих окислительно-восстановительных систем для Ni делается предположение об анодном окислении Ni с последовательным образованием  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}_2$ . С повышением  $i$  и понижением конц-ии NaOH скорость пассивации возрастает, в то время как повышение  $t$  не вызывает заметного изменения скорости анодных процессов. Ф. Файзуллин

**60352. Действие ультразвука на пассивирование при анодной поляризации.** Гиттон (Action des ultrasons sur la formation de la passivité par polarisation anodique. Guittou Jacques), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 5, 766—769 (франц.)

Исследовалось действие ультразвука (960 кгц, 3  $\text{BT}/\text{cm}^2$ ) на анодное пассивирование (II) Pb в 1 н.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 0,5 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при  $i = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  и 20°. В 0,5 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ультразвук ускоряет П. Перемешивание, а также озвучивание в присутствии  $\text{CO}_2$  замедляют П. В присутствии  $\text{H}_2$  П не наблюдается. Сходные результаты получены в 1 н.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При выключении тока после П потенциал электрода возвращался к исходному значению без озвучивания за 40 мин., при озвучивании — в присутствии  $\text{H}_2$  за 1 мин., в присутствии  $\text{CO}_2$  за 14 мин.; при озвучивании в отсутствие  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  потенциал быстро падал до величины, примерно, на 200 мВ более положительной, чем исходный потенциал до П. Б. Кудрявцев

**60353. Стационарный электродный потенциал тантала и его поведение при анодной поляризации.** Хайри, Хуссейн (The static electrode potential behavior of tantalum and its behavior on anodic polarisation. Khairy E. M., Hussein M. Kamal), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 9, 944—949 (англ.)

Измерен анодный потенциал Та-электрода  $E$  в буферных р-рах, не содержащих ионов Та, при pH 1—12. Кривая зависимости  $E$  от pH имеет W-образную форму. При pH 1—3 происходит растворение Та, при pH 3—7  $E$  соответствует системе  $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ , при pH 7—12  $E$  определяется р-цией  $\text{Ta} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TaO}_2 + 4\text{H}^+ + 5e$ . Осциллографич. изучением анодной поляризации Та-электрода показано, что резкий подъем потенциала соответствует зарядке двойного слоя, который имеет емкость в буферных р-рах 1  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , в р-рах HF — до 30  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Ю. Плесков

**60354. Электродные потенциалы и скорость окисления меди в водных растворах нитратов и сульфатов.** Кадек В. М., Леппин Л. К. (LatvPSR Zinātnu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 11, 121—127 (рез. лат.))

Измерялись стационарные потенциалы ( $E$ ) и скорость растворения (СР) Cu в аэрированных р-рах  $\text{NaNO}_3$  (I) и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (II) (от 0,01 н. до насыщенных). Со временем СР Cu уменьшается (тем сильнее, чем ниже конц-ия I и II) и стремится к постоянному значению (большему для II, чем для I), а положительные  $E$  сначала проходят через минимум, а затем возрастают. Результаты объяснены торможением в начальный период катодного (недостаток  $\text{O}_2$ ), а затем анодного (образование пленки) процесса. Предполагается, что  $E$  определяются конц-иями  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , кол-ва которых в р-ре зависит как от СР Cu,

так и от скоростей р-ций  $\text{Cu}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  и  $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ .

Г. Флорианович

**60355. Электродные потенциалы и скорость окисления меди в щелочных растворах.** Кадек В. М., Леппин Л. К., (Latv. PSR Zinātnu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 9, 125—133 (рез. лат.))

Измерялись стационарные потенциалы ( $E$ ) и скорость растворения (СР) Cu в 0,001—10 н. NaOH (I) и 0,01—3,3 н.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (II) в присутствии воздуха. СР в I и II падает во времени, приближаясь к постоянному значению (при этом в I уменьшаются pH); одновременно  $E$  сдвигаются в положительном направлении (в начальном периоде  $E$  для 1—10 н. I сдвигаются в отрицательную сторону). Предполагается, что причиной снижения СР является торможение анодного процесса вследствие образования основных карбонатов Cu (в I за счет  $\text{CO}_2$  воздуха), а в конц. р-рах I также и замедленная диффузия  $\text{O}_2$ . Г. Флорианович

**60356. Реакции металлов с хлорной кислотой.** Лекко, Цанич, Мишович (Реакције метала са перхлорном киселином. Лекко Александар М., Цанич Велимир Д., Мишович Јелена Д.), Гласник Хем. друштва, 1957, 22, № 1, 23—27 (сербохорв.; рез. англ.)

Исследовалось растворение Mg, Zn, Mn, Fe, Cd, Ni, Sn, Cr и других металлов (М) в  $\text{HClO}_4$  (I) (до 70%) при 100°. Показано, что соотношение деполаризующих р-ций (выделение  $\text{H}_2$  и восстановление I до Cl-) для данного М закономерно меняется с конц-ией I, а для данной конц-ии I зависит от положения М в ряду напряжений и от склонности М к пассивации.

Г. Флорианович

**60357. Катодное восстановление оксидных пленок на железе. II. Определение  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .** Буоб, Бек, Коэн (Cathodic reduction of oxide films on iron. II. Determination of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Buob K. H., Beck A. F., Cohen M.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 2, 74—78 (англ.)

Показано, что метод катодного восстановления оксидных пленок на Fe в боратном буферном р-ре (pH 7,65) при  $i = 15 \text{ mA}/\text{cm}^2$  в сочетании с хим. анализом, электронографич. и рентгенографич. методами позволяет количественно определять содержание  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в пленках. Установлено, что при нагревании Fe в атмосфере  $\text{O}_2$  при 450° образуется двухслойная пленка из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , причем между этими слоями обнаружен очень тонкий слой из  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Сообщение I см. РЖХим, 1957, 54047. Ф. Файзуллин

**60358. Структура беспористых анодных пленок на алюминии.** Франклин (Structure of non-porous anodic films on aluminium. Franklin R. W.), Nature, 1957, 180, № 4600, 1470—1471 (англ.)

На основании электронномикроскопич. исследования установлено, что поверхность анодных пленок на Al образована из куполообразных ячеек как на границе окисел — р-р, так и на границе окисел — металл. При этом на металле обнаруживались соответственно кратеры. Размер и кол-во ячеек зависят от напряжения на ванне и не зависят от ориентации и величины кристаллов Al. При обработке анодной пленки в смеси горячих хромовой и фосфорной к-т происходит растворение центральной части ячеек. Места связи между ячейками остаются неразрушенными. Как показали электронографич. исследования, остающаяся после обработки пленка окисла состоит из кристаллич.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в то время как центральная часть ячеек, по-видимому, аморфна. Ю. Полукаров

**60359. Применение радиоактивных изотопов к изучению кинетики накопления ионов электролита ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) в анодной пленке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Богоявленский А. Ф., Ведерников А. П., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1868—1871

Толщина анодной пленки  $Al_2O_3$  в процессе пассивирования в 10%-ном р-ре  $H_2SO_4$ , меченной радиоактивным изотопом  $S^{35}$ , возрастает примерно пропорционально времени, тогда как кол-во остаточного электролита, рассчитанного на единицу веса пленки, проходит через максимум и затем стремится к некоторой предельной величине. Высказано предположение, что в наиболее сплошной и тонкой пленке ионы электролита входят в ее структуру. По мере роста пленки уменьшается кол-во структурно-связанных ионов и увеличивается кол-во адсорбированных (первые не удаляются при промывке, вторые легко вымываются из пор).

В. Иванов

**60360.** Краткий литературный обзор по изучению водородного перенапряжения в процессах электролитического восстановления органических продуктов. Ли Ок Се, Чосон якхак, 1957, № 2, 1—5 (кор.).

Обзор; величина водородного перенапряжения рассматривается как фактор, определяющий течение процессов катодного восстановления органич. в-в; влияние эксперим. условий (материал электрода, т-ра, состав электролита, плотность тока и т. д.) на течение этих процессов сводится, по мнению автора, к их влиянию на водородное перенапряжение. Н. Хомутов

**60361.** Изучение механизма электролитического образования и разложения перкарбоната, пербората и перфосфата изотопным методом. Франчук И. Ф., Бродский А. И., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 1, 128—131

В продолжение работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1958, 35560), с помощью изотопа  $O^{18}$  изучено анодное образование (АО), гидролиз и термич. распад (ТР)  $K_2C_2O_6$  (I),  $NaBO_3 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$  (II) и  $K_4P_2O_8$  (III). Доказано, что на Pt АО I, II и III происходит без участия воды. I и III получают по р-циям  $2CO_3^{2-} = C_2O_6^{2-} + 2e$  и  $2PO_4^{3-} = P_2O_8^{4-} + 2e$ . АО II с заметным выходом идет только в присутствии  $K_2CO_3$  (IV), причем первичным процессом является АО I, а II-продукт присоединения  $H_2O_2$ , отщепляющейся от I. Подтверждено отсутствие обмена кислородом (при т-рах от  $-40$  до  $-14^\circ$ ) между водой и  $CO_2$ ,  $KMnO_4$ , используемым для разложения I, и исходным IV. При гидролизе I, II и III перекисная группа  $-O-O-$  переходит, не разрушаясь, в образующуюся  $H_2O_2$ . ТР I и II в  $H_2O^{18}$  дает  $O_2$  нормального состава; ТР III в  $H_2O^{18}$  дает  $O_2$ , состав которого зависит от рН р-ра. При комнатной т-ре между  $H_2O_2^{18}$  и III нет обмена за 8 час., в противоположность быстрому обмену  $H_2O_2^{18}$  с I и II.

Р. Лазоренко-Маневич

**60362.** Исследование кинетики электрохимического окисления бензилового спирта на гладкой платине. Чжоу Шао-минь, Сяньхэ дасюэ сюэбао (кэсюэ цзыжань бань), Acta scient. natur. Univ. amoiensis, 1957, № 2, 51—60 (кит.; рез. русск.)

Изучено электроокисление (ЭО) бензилового спирта (I) на гладком Pt-аноде в 0,01—1 M  $H_2SO_4$  при 20,4—60°. Поляризационные кривые ( $i$ ,  $\phi$ ) имеют хорошо выраженный максимум при  $\phi$  1,1—1,3 в. При  $\phi$ -const опытные данные выражаются ур-нием  $i = kc\phi^{0.7}$  ( $c$  — конц-ия I). Зависимость ( $lgi$ ,  $1/T$ ) ( $T$  — абс. т-ра) при  $\phi$ -const линейна, причем коэф. наклона зависит от  $\phi$ . Предложено кинетич. ур-ние для ЭО I:  $i = kc\phi^{0.7} \exp(-25000/RT) \exp(\alpha\phi/RT)$ , где  $\alpha = 0,67$ . По-видимому, механизм ЭО I в бензальдегид заключается в непосредственном присоединении сначала одного, а затем второго электрона к молекуле I, адсорбированной на Pt.

Ю. Плесков

**60363.** Изучение полярографических максимумов. II. Исследование течения электролита к ртутному капельному электроду. Диллингер (Stadium pola-

rografických maxim. II. Výskum prúdenia elektrolytu k ortuťovej kvapkovvej katóde. Dillinger Milo-slav), Chem. zvesti, 1957, 11, № 12, 693—695 (словац.; рез. русск., нем.)

Показано, что устранение адгезии водяных пленок на стеклянных частях аппаратуры не влияет на высоту полярографич. максимумов; некоторое снижение последних обуславливается лишь сокращением объема р-ра вокруг Hg-капель. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 54052.

С. Майрановский

**60364.** Вольтамперометрия на стационарных амальгамных электродах. I. Электроды из амальгам кадмия. Гао Хун, Чжан Цзю-сюнь, Цзян Сюнтю, Ху Сю-жэнь (Kao Hung, Chang Tsow-shien, Chiang Hsiungtu, Hu Hsi-ien), Хуасюэ сюэбао, Ata chim. sinica, 1957, 23, № 6, 486—491 (кит.; рез. англ.)

С целью проверки основных положений амальгамной полярографии (РЖХим, 1957, 40758, 44826) проведен ряд опытов с амальгамным Cd-электродом. Результаты этих опытов не согласуются с выводами указанных работ. Диффузия Cd в амальгаме к границе амальгама/р-ра подчиняется общему ур-нию линейной нестационарной диффузии  $i_t = nFACD^{1/2}/\sqrt{\pi t}$ . Анодный  $E_{1/2}$ , полученный из ( $i$ ,  $E$ )-кривых, не зависит от конц-ии Cd в амальгаме и равен примерно  $-0,6$  в (насыщ. к. э.).

С. Майрановский

**60365.** Разряд ионов свинца на ртутно-капельном катоде в растворах, содержащих ароматические амины. Рейхшахрит Л. С., Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 135—136

Электрокапиллярные кривые, снятые в р-рах  $KNO_3$  и  $KOH$  с добавкой анилина, толуидина и ксилюдина, показывают, что указанные амины (А) десорбируются при  $E = -1,06$  в, смещая  $\phi$ -потенциал в отрицательную сторону. При разряде ионов  $Pb(2+)$  на капельном Hg-электроде в щел. р-рах в присутствии А  $E_{1/2}$  сильно сдвигается в отрицательную сторону, а  $i$  (пред.) снижается на 30—40%, что, по мнению автора, вызвано в основном торможением движения поверхностного слоя капли Hg. В нейтр. и кислых р-рах А не тормозит разряд ионов  $Pb(2+)$ .

Г. Тедорадзе

**60366.** Полярографическое поведение металлов в этаноламинах. Часть VI. Свинец. Часть VII. Цинк. Субрахманья (Polarographic behaviour of metals in ethanalamines. Part VI. Lead. Part VII. Zinc. Subrahmanya R. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 6, 433—442; 443—453 (англ.)

Исследовано полярографич. поведение  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  при различных рН (5,35—13,50) в р-рах  $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ , 1 M  $NH_4Cl$  + 1 M  $NH_4OH$  с использованием моно-(I), ди-(II) и триэаноламинов (III) в качестве комплексообразователей. Разряд  $Pb^{2+}$  обратим при всех рН в I и II и становится необратимым при высоких рН в III. Для  $Zn^{2+}$  необратимость растет при переходе от I к III и максимальна при рН 12,7.  $i$  (пред.) пропорционален конц-иям  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ . При рН < 7 в основном разряжаются гидратированные ионы  $Pb^{2+}$ , при рН 7—11 образуются комплексы между аминами и  $Pb^{2+}$ , при рН > 11 в состав комплексов входит  $OH^-$ . Для  $Zn^{2+}$  комплексообразование происходит при рН > 9; при рН > 12 в состав комплекса входит  $OH^-$ . Предположено существование ряда комплексов  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  для которых рассчитаны константы диссоциации, свободные энергии диссоциации и стандартные потенциалы. Часть V см. РЖХим, 1958, 42707. Г. Тедорадзе

**60367.** Полярографическое исследование комплексов трехвалентной сурьмы в растворах фтористого натрия. Павлов Д., Лазаров Д., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 1, 103—106



Изучено полярнографич. поведение  $Sb(3+)$  в р-рах  $NaF$  при различных рН. При рН 1—3  $Sb(3+)$  не образует комплексов с  $F^-$ . При рН 3—6 имеется комплекс (К); его волна имеет диффузионный характер, а  $E_{1/2}$  зависит от конц-ии  $F^-$  ( $a_F$ ):  $E_{1/2} = -0,950 - 0,120 \lg a_F$ , из этого ур-ния найден состав К:  $[SbF_6]^{3-}$ , и его константа нестойкости (КН)  $10^{-36}$ . Этот К стабилен лишь при  $a_{OH^-}/a_F < 10^{-8}$ . При рН 8—11 наблюдаются две волны,  $E_{1/2}$  которых становятся отрицательнее с ростом рН. 1-я волна отвечает К  $[Sb(OH)_2]_{p-3}(OH)_3$ , КН =  $2,7 \cdot 10^{-44}$ ; 2-я волна отвечает К  $[Sb(OH)_2]_{p-1}(OH)^{2+}$  с КН =  $10^{-46}$ . Оба К являются промежуточными формами гидролиза  $[SbF_6]^{3-}$ , поэтому для их образования обязательно присутствие  $F^-$ . При рН 14 имеются четкая катодная ( $E_{1/2} = -1,270$  в по насыщ. к. э.) и анодная ( $E_{1/2} = -0,355$  в) волны, на которые  $a_F$  не влияет. Они отвечают процессам:  $SbO_2^- + 2H_2O + 3e \rightarrow Sb + 4OH^-$  и  $SbO_2^- + 2OH^- \rightarrow SbO_3^- + H_2O + 2e$  соответственно. С. Майрановский

60368. Полярнография урана. III. Уран (6+) во фторидных средах. Мак-Юэн, Де-Врис (Polarography of uranium. III. Uranium (VI) in fluoride media. McEwen David J., De Vries Thomas), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 10, 1225—1236 (англ.). Изучалось влияние избытка (до 100 раз) ионов  $F^-$  на  $i$  (пред.) и  $E_{1/2}$   $U(6+)$  и  $U(5+)$  на фоне 0,1 М  $KCl$  и 0,1—0,2 М  $NaClO_4$  при рН 1—7. На основании полученных эксперим. данных рассчитана конц-ия комплексных ионов типа  $UO_2F_{n+2-n}$  ( $n = 1-4$ ) и найдено, что  $UO_2F^+$  и  $UO_2F_2$  либо восстанавливаются обратимо, либо быстро диссоциируют до иона  $UO_2^{2+}$ , который восстанавливается обратимо. Ионы  $UO_2F_2^{2-}$  и, вероятно,  $UO_2F_3^-$  восстанавливаются необратимо; вычислены константа скорости присоединения электронов и коэф. переноса  $\alpha$ . Предполагается, что на электроде идет р-ция  $UO_2F_{n+2-n} + e = UO_2^{2+} + nF^-$ . Скорость диспропорционирования  $U(5+)$  зависит от отношения конц-ий  $F^-$   $U$ ; рассчитана константа скорости этой р-ции. А. Горюнов

60369. Полярнографическое восстановление ионов железа (3+) в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты и перекиси водорода. III. Взаимодействие перекиси водорода с этиловым спиртом. Матыска, Дусек (Polarografická redukce železitých iontů v přítomnosti kyseliny ethylendiamintetraoctové a peroxidu vodíku. III. Reakce peroxidu vodíku s ethylalkoholem. Matyska B., Dousek F. P.), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1791—1797 (чешск.).

Исследовано влияние  $C_2H_5OH$  (I) в водно-спирт. р-рах на взаимодействие комплекса  $Fe(3+)$  с этилендиаминтетрауксусной к-той и  $H_2O_2$ . При наличии  $H_2O_2$  на полярнографич. кривых в присутствии I, так же как и в водн. р-рах, наблюдаются две волны. 1-я из них ( $-0,1$  в по норм. к. э.) приписана восстановлению комплекса  $Fe(3+)$ , а 2-я, более отрицательная, — восстановлению  $H_2O_2$ . Форма и высота обеих волн, полученных в водн. и спирт. средах, различны. Каталитич. предельный ток значительно понижается с ростом конц-ии I, а также в присутствии других спиртов (метиловый,  $n$ -пропиловый сп., гликоль). В гораздо меньшей мере понижают каталитич. ток другие органич. в-ва (напр., ацетон, третич. бутиловый спирт) или неорганич. легко окисляющиеся в-ва. С повышением конц-ии  $H_2O_2$  или комплекса  $Fe(3+)$  высота каталитич. волны возрастает. При высоких рН в присутствии I на полярнографич. кривых наблюдается волна при более отрицательных потенциалах, которая отвечает восстановлению  $CH_3CHO$ . Высота этой волны возрастает с повышением конц-ии комплекса  $Fe(3+)$ . При взаимодействии  $H_2O_2$  с комплексом  $Fe(2+)$ , обра-

зующимся в результате электровосстановления на электроде, в присутствии I протекает цепная р-ция, в ходе которой I окисляется до  $CH_3CHO$ . Сообщение II см. РЖХим, 1958, 39068.

Р. Zumpan 60370. Определение числа электронов, принимающих участие в процессе восстановления стиптицина на капельном ртутном электроде. II. Хлопин Н. Я., Рейхардт Г. Ф., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 264—267

Методом полярнографич. кулометрии показано, что в процессе восстановления стиптицина на Hg-электроде участвуют 2 электрона. Предполагено, что восстановление протекает за счет участия двойной связи гетероциклич. кольца. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 26334. С. Майрановский

60371 Д. Перенапряжение водорода и кислорода на никеле в растворах едкого кали, содержащих щелочноземельные металлы. Закржевская А. В. Автореф. дисс. канд. хим. н.; Ин-т химии АН УзССР, Чирчикск. электрохим. комбинат, Ташкент, 1958

См. также: Электроосаждение металлов 61591, 61596, 61634, 61635, 61636, 61639. Коррозия 61296, 61309, 61312, 61318. Полярнография 60410, 60559, 60606, 60635, 60659, 60675, 60726, 60729. Электропроводность 60224, 60689. Методика электрохим. измерений 60566

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор Н. А. Фукс

60372. Адсорбция. Гаррикс (Absorption. Harris B. L.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 424—427 (англ.). Обзор. Библ. 101 назв.

60373. Адсорбция паров воды на угле из сарана. Дейсн, Клунн, Томас (The absorption of water by Saran charcoal. Dacey J. R., Clunie J. C., Thomas D. G.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 2, 250—256 (англ.).

Исследована адсорбция (А) паров воды при 10—60° на активных углях из поливинилиденхлорида (сарана). Подтверждено (РЖХим, 1955, 16049) отсутствие гистерезиса при десорбции (Д). Вычислены дифференциальные теплоты А (Q): при малых степенях заполнения  $Q \sim 15$  ккал/моль, для большей же части адсорбированной воды  $\sim 10,5$  ккал/моль, т. е. не на много выше теплоты конденсации. При низких значениях  $P/P_s$  скорость А подчиняется закону Фика, а при  $P/P_s > 0,6$  становится постоянной. Скорость А растет с увеличением давления (линейно) и т-ры, скорость Д (кроме начальной стадии) подчиняется закону Фика. По температурной зависимости скорости А определена энергия активации  $\sim 3,4$  ккал/моль. По величинам (А/А насыщения) при т-рах 0°, 30, 40, 50 и 55° построена относительная изотерма А. Предложен механизм А паров воды на углях из сарана.

А. Сатуновский

60374. Теплоты гидратации некоторых катионов и влияние адсорбции последних на структуру силикагеля. Высоцкий З. З., Шаля В. В., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 29—33 (рез. англ.).

Методом снятия изотерм сорбции паров  $CH_3OH$  при 23° на пружинных весах и измерения статич. активности силикагелей (СГ) показано, что адсорбция катионов  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  и  $K^+$  на гидрогелях кремневой к-ты изменяет пористую структуру конечных СГ. Чем меньше теплота гидратации катиона, тем более крупнопористым получается СГ и тем меньше его уд. по-

верхность. Предполагается, что изменение степени смачиваемости скелета геля интермицеллярной жидкостью является весьма важным фактором, влияющим на пористую структуру СГ.

**3. Высоцкий 60375.** Структура и адсорбционные свойства силикагелей, полученных из щелочных сред. Слинкова И. Б., Неймарк И. Е., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 84—91 (рез. англ.)

Методами снятия изотерм сорбции паров  $\text{CH}_3\text{OH}$  на пружинных весах и измерения кажущейся и истинной плотностей и статич. активности изучена пористая структура силикагелей, полученных из щел. сред и обрабатывавшихся на стадии гидрогеля кислотой и ( $\text{pH} \leq 2$ ), слабосильным ( $\text{pH} > 2$ ) р-рами и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$ . Промывка кислотными водами и обработка конц. к-тами (после промывки аммиачной водой) дает крупнопористые силикагели (КСГ) с большой уд. поверхностью  $S$ , что объясняется вторичной коагуляцией непрореагировавшего исходного силиката или силиката, образовавшегося при непитизации гидрогеля аммиачной водой; показана возможность получения КСГ с развитой микропористостью ( $S \approx 600 \text{ м}^2/\text{г}$ ). При промывании гидрогелей р-рами с  $\text{pH} > 2$  в промывных водах появляется кремнекислота, образующаяся, по-видимому, в результате частичного растворения гидрогеля промывным р-ром, подщелачивающимся при ионном обмене с поверхностью мицелл;  $S$  получающихся при этом КСГ невелика.

**3. Высоцкий 60376.** Некоторые факторы, влияющие на величину поверхности гидратированного портланд-цемента, определенную по адсорбции азота и паров воды. Томс, Хант, Блейн (Some factors affecting the surface area of hydrated portland cement as determined by water-vapor and nitrogen absorption. Tomes L. A., Hunt C. M., Blaine R. L.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 59, № 6, 357—364 (англ.)

Измерениями уд. поверхности  $S$  гидратированного портланд-цемента (I) по адсорбции  $\text{N}_2$  и паров воды показано, что при последовательной адсорбции и десорбции воды  $S$  значительно сокращается. Чередование смачивания и сушки I также изменяет  $S$ , но не так сильно, как адсорбция и десорбция. Объем монослоя  $V_m$  увеличивается, а кол-во испаряющейся воды  $W$  уменьшается с увеличением времени сушки и после 5 дней делается практически постоянными. Между  $V_m$  и  $W$  имеется линейная зависимость. А. Клячко **60377.** Высоковольтный электрофорез. Михль (Hochvoltektrophorese. Michl H.), J. Chromatogr., 1958, 1, № 2, 93—121 (нем.)

Обзор. Библ. 146 назв. **60378.** Ионный обмен. Кунин, Мак-Гарви, Зобнан (Ion exchange. Kunin Robert, McGarvey Francis X., Zobian Doris), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 458—462 (англ.)

Обзор. Библ. 175 назв.

См. также: Адсорбция 60305, 60336, 60511, 60642, 61224, 61225; 23261Бх. Поверхност. натяжение, смачивание 61524, 62145, 62147. Хроматография 60634, 60646, 60680, 60681, 60684, 60698, 60700, 60705, 60719, 60725, 60733. Ионный обмен 60335, 60344, 60427, 60590, 60591, 60627, 60707, 60790, 62770. Электрофорез 60706, 60740; 22824Бх.

## ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор Н. А. Фукс

**60379.** Коллоиды и поверхностные свойства. Дрейпер (Colloids and surface behaviour. Draper Art-

hur L.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 503—511 (англ.)

Обзор. Библ. 347 назв.

**60380.** Флотация. Арбитер (Flotation. Arbitrer Nathaniel), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 442—446 (англ.)

Обзор. Библ. 142 назв.

**60381.** Структура окиси вольфрама в коллоидальном состоянии. Чаттерджи (On the structure of tungstic oxide in the colloidal state. Chatterjee S. N.), J. Colloid Sci., 1958, 13, № 1, 61—66 (англ.)

Кристаллы  $\text{WO}_3$  в колл. состоянии изучены с помощью электронного микроскопа. Найдены 3 различных типа кристаллов: 1) очень мелкие частицы, форма которых не установлена; 2) прямоугольные пластинки; 3) большие гексагон. пластинки. Электрограммы мелких частиц указывают на куб. структуру. Два других типа частиц обладают орто-ромбич. структурой. Сделан вывод, что в процессе роста колл. частиц  $\text{WO}_3$  они переходят из метастабильной куб. структуры в стабильную ромбическую. Резюме автора

**60382.** Диффузия в неоднородных средах. Капиллярная диффузия в слое стеклянных шариков. Штерн, Шниад (Diffusion in inhomogeneous media. Capillary diffusion in beds of glass beads. Stern Kurt H., Shniad Harold), J. Colloid Sci., 1958, 13, № 1, 24—31 (англ.)

Измерена скорость диффузии при  $t$ -ре  $5^\circ 0,1$  н.  $\text{HCl}$  в водн. р-р индикатора фенолового красного и 12%-ного р-ра  $\text{AgNO}_3$  в 0,5%-ный р-р  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в стеклянных трубках, плотно набитых стеклянными шариками диам.  $d$  28—470  $\mu$ . Для  $\text{HCl}$  скорость диффузии несколько возрастает с увеличением  $d$  от 28 до 70  $\mu$ , проходит через минимум при  $d = 150 \mu$ , затем опять возрастает и при  $d > 200 \mu$  принимает постоянное значение. Для  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  скорость диффузии при малых  $d$  уменьшается с ростом  $d$ , при  $d > 150 \mu$  промежутки между шариками забиваются оседающими кристаллами  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Сложный характер зависимости скорости диффузии от  $d$  авторы объясняют противоположным влиянием ряда факторов: капиллярным эффектом, механ. закупоркой капилляров, адсорбцией на поверхности частиц и проникновением электролита в стекло. Медленная диффузия  $\text{HCl}$  в стекло подтверждена опытом по титрованию навески мелких шариков 0,01 н.  $\text{HCl}$  в течение 400 час.

**60383.** Флоккуляция натриймонтмориллонитов электролитами. Кан (The flocculation of sodium montmorillonite by electrolytes. Kahn Allan), J. Colloid Sci., 1958, 13, № 1, 51—60 (англ.)

Измерениями вязкости и мутности изучена флоккуляция (Ф) 0,025—0,83%-ных суспензий Na-монтмориллонита (I)  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . Конц-ия  $\text{NaCl}$  ( $c_f$ ), необходимая для Ф, не зависит от размера частиц и конц-ии I в соответствии с теорией Фервея—Овербека. В случае других электролитов  $c_f$  является функцией конц-ии I, что указывает на быстрый ионный обмен между I и добавленными электролитами. Резюме автора

**60384.** О гидрофильности монтмориллонитовой глины. Ускова Е. Т., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 102—105 (рез. англ.)

Исследовано изменение гидрофильности (Г) и электрокинетич. потенциала  $\zeta$  гумбина при различных соотношениях адсорбированных одновалентных (I) и двухвалентных (II) катионов. Г характеризуется кол-вом связанной воды, определяемой по методу интерферометра Думанского с индикатором сахарозой.  $\zeta$  измерялся методами электрофореза и электроосмоса, которые дали сравнимые результаты. Г увеличивается при переходе от Na- к Ca- или Mg-препаратам, причем



проходит через максимум при 20% Mg и 30% Ca. Появление максимума Г объясняется влиянием  $\zeta$ , который имеет максимум при тех же соотношениях I и II.  $\zeta$  является важным фактором в связывании воды бентонитом, что доказывается симбатным изменением Г с  $\zeta$ . И. Усков

60385. Экспериментальные исследования рассеяния света коллоидными сферами. III. Удельное рассеяние при 90°. Табибян, Хеллер (Experimental investigations on the light scattering of colloidal spheres. III. The specific scattering at 90°. Tabibian Richard M., Heller Wilfried), J. Colloid Sci., 1958, 13, № 1, 6—23 (англ.)

Описана установка для точных измерений рассеяния света от колл. р-ров под углом 90°. Результаты, полученные для 16 полистирольных и поливинилтолуольных латексов с диаметрами частиц 46—324 мк, могут служить дополнительным подтверждением теории рассеяния света Ми. Исследовано влияние многократного рассеяния и телесного угла и предложены методы для исключения обусловленных ими погрешностей при определении размеров частиц; эти методы могут быть также использованы при определениях мол. веса в р-рах полимеров. Проанализирована проблема константы прибора и сформулирован принцип, на основе которого квазиабсолютные данные для поперечного рассеяния могут быть получены в результате внутренней компенсации в должным образом сконструированном аппарате. Отмечены преимущества и недостатки измерений поперечного рассеяния в сравнении с (прямыми) измерениями мутности. Часть II см. РЖХим, 1957, 65829.

60386. Фактор диффузного отражения суспензий с частицами из различных веществ. Доньон, Сюке (Facteur de réflexion diffuse de suspensions de polyparticulaires. Dognon André, Suquet Pierre), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 5, 736—738 (франц.)

Полученные ранее результаты, относящиеся к фактору диффузного отражения  $F$  суспензий однородных частиц (РЖХим, 1958, 42776), обобщаются на указанный в заголовке случай. Частицы сорта  $i$  характеризуются средними коэф. поглощения и рассеяния и  $F$  представляется в виде функции сумм этих параметров. Выведенная для  $F$  ф-ла проверялась на смеси суспензий красных кровяных шариков и дрожжей в одном и том же р-рителе. В отличие от однородных суспензий, в таких системах отражательная способность за-

висит от относительных содержаний рассеивающих элементов различных сортов.

С. Френкель  
60387. Определение размеров частиц с помощью тиндаллевских спектров высших порядков. Микан (Determination of particles size by higher order tyn-dall spectra. Meehan E. J.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 590—591 (англ.)

Показано, что с помощью простого приближения метод тиндаллевских спектров высших порядков может быть применен без всякой предварительной калибровки для определения размеров частиц с точностью до 15% в интервале относительных показателей преломления 1,00—1,44.

С. Френкель  
60388. Растекание жидкостей с низким давлением пара по бумаге. Гиллеспи (The spreading of low vapor pressure liquids in paper. Gillespie T.), J. Colloid Sci., 1958, 13, № 1, 32—50 (англ.)

С помощью самошпицующего микрофотометра изучено растекание капель олеиновой к-ты, дибутылфталата, легкого и тяжелого минер. масла по поверхности бумаги и картона. Выведено полуэмпирич. ур-ние для радиуса пятна  $R$  в момент времени  $t$   $R^2(R^4 - R_0^4) = (3\beta/2)(3V/2\pi h)^2 t$  (1), где  $R_0$  — радиус пятна при  $t = 0$ ;  $V$  — объем капли,  $h$  — толщина бумаги;  $\beta$  — постоянная, пропорциональная поверхностному натяжению жидкости  $\sigma$  и обратно пропорциональная вязкости  $\eta$  и косинусу краевого угла  $\theta$  между жидкостью и волокнами бумаги. Зависимость между диаметром пятна  $D$  и диаметром капли  $d$  описывается ур-нием  $(D/d)^6 = (D/cs h)^2 + (6\beta t/h^2)$  (2), где  $c$  — конц-ия жидкости в бумаге при насыщении. Для достаточно больших  $t$  отношение  $D/d$  пропорционально  $t^{1/6}$ . Опыт подтверждает ур-ния (1) и (2) и зависимость  $\beta$  от  $\sigma$ ,  $\eta$  и  $\cos \theta$ . Найденные закономерности могут быть использованы при определении величины капель, получаемых в форсунках, по величине пятен на бумаге.

И. Слоним  
60389 К. Химия коллоидов. Сборник. Ред. Кун Перев. с нем. (Chemia koloidów. Praca zbiorowa. Red. Kuhn Alfred. Tlum. z niem. Warszawa, PWN, 1957, 516 s., il., 59 zł.) (польск.)

60390 К. Почвенные коллоиды и поглощательная способность почв. Ремезов Н. П. М., Сельхозгиз, 1957, 224 стр., илл., 5 р. 90 к.

См. также: раздел Химия высокомолекулярных веществ и рефераты: Золи 60296. Аэрозоли 61190. Поверхностно-активные в-ва 62468, 62469, 62472

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор А. Б. Нейдина

60391. Соосаждение лантана, церия и америция с сернистым калием. Гребенщикова В. И., Боброва В. Н., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 40—45

С применением радиоактивных индикаторов  $\text{La}^{140}$ ,  $\text{Ce}^{141}$ ,  $\text{Am}^{241}$  изучена адсорбция  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Am}^{3+}$  осадком  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Показано, что адсорбционное равновесие между кристаллами  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и его насыщ. р-ром в 0,5 н.  $\text{HNO}_3$  достигается за 10 мин. При конц-ии  $1,5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-10}$  М кол-во адсорбированных  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  увеличивается пропорционально их конц-ии в р-ре и процент адсорбции не меняется. Растворимость выделенных  $\text{K}_5\text{La}(\text{SO}_4)_4$  и  $\text{K}_5\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$  в р-ре 0,9 М по  $\text{K}_2\text{SO}_4$  + 0,5 н. по  $\text{HNO}_3$  равна соответственно  $1,5 \cdot 10^{-6}$  и  $1,6 \cdot 10^{-6}$  М, а в р-ре 1,5 М по  $\text{K}_2\text{SO}_4$  + 1,5 н. по  $\text{HNO}_3$  для обеих солей 0,7  $\cdot 10^{-5}$  М. По-видимому, при адсорбции образуются двойные соли  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ ,

которые дают смешанные кристаллы с  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . В проведенных по методу В. Г. Хлопина опытах по кристаллизации  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Am}^{3+}$  с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  получены средние значения логарифмич. коэф. распределения  $\lambda_{\text{Ce}} 15$ ,  $\lambda_{\text{La}} 17$ ,  $\lambda_{\text{Am}} 42$ . Величины  $\lambda$  не зависят от кол-ва выделившейся твердой фазы, от конц-ии микрокомпонента вплоть до  $10^{-10}$  М и от присутствия в р-ре посторонних ионов. В выращенном крупном кристалле  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}^{141}$  распространен по всей толще кристалла, но активность падает от центра к периферии. Авторы характеризуют изученные системы:  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 - 0,5$  н.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - 0,5$  н.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Am}_2(\text{SO}_4)_3 - 0,5$  н.  $\text{HNO}_3$  — как образующие аномальные смешанные кристаллы, не имеющие нижней границы смешиваемости.

И. Слоним  
60392. Зонная очистка кремния. Тафт, Хорн (Zone purification of silicon. Taft E. A., Horn

Ф. Н.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 2, 81—83 (англ.).

Разработан метод очистки кремния (I) зонной плавкой. Лучшим материалом для лодочки является плавный кварц. Чтобы избежать растрескивания при охлаждении, используют пластич. свойства кварца и I при высоких т-рах, применяя тонкостенные лодочки. В лодочку длиной 325 мм, шириной 32 мм с толщиной стенок 0,2—0,25 мм загружают ~400 г I, предварительно сплавленного в стержень. Нагревание ведут в индукционной высокочастотной печи (15 кет 450 Кет) с 5 секциями обмотки, через печь пропускают ток Ag. В 1 проход через образец проводят 5 зон плавления со скоростью ~13 см/час. По окончании процесса удаляют кварцевую оболочку слитка обработкой HF. При зонной плавке из I эффективно удаляются донорные примеси. Остается акцепторная примесь типа В с коэф. разделения ~1, электрич. свойства улучшаются. И. Слоним

**60393. Получение микроколичеств и микрометаллургии металлического плутония.** Фрид, Уэстрем, Бомбак, Керк (The microscale preparation and micrometallurgy of plutonium metal. Fried S., Westrum E. F., Jr, Baumbach H. L., Kirk P. L.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 3, 182—189 (англ.).

Описаны методы получения металлич. Pu в кол-вах от нескольких мкг до нескольких мг, применявшиеся в металлургии. лаборатории Чикагского университета в 1943—1944 гг. Лучшим исходным материалом для получения металлич. Pu является PuF<sub>3</sub>, менее летучий, чем другие галогениды Pu. Восстановителем служил металл. Ва, а также другие щел-зем. и щел. металлы. Сконструирована установка, состоящая из двух тиглей из BeO. В малый внутренний тигель помещается навеска PuF<sub>3</sub>; этот тигель помещается в высокий внешний тигель и неплотно закрывается крышкой, поверх которой кладется металл-восстановитель. При нагревании системы при давл.  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст. пары Ва проходят во внутренний тигель и восстанавливают PuF<sub>3</sub>. Шлаки, образующиеся при р-ции  $2PuF_3 + 3Ba = Pu + 3BaF_2$ , большей частью впитываются в стенки тиглей, и остаются шарик блестящего ковкого металлич. Pu высокой степени чистоты. Оптимальная т-ра восстановления ~1150°. Для определения плотности металла взвешенную на терзисонных микровесах глобулу погружают в капилляр, заполненный дибутилфталатом, и измеряют смещение мениска жидкости. И. Слоним

**60394. Нобелий, элемент № 102.** (Le nobelium, element 102.—), Bull. mens. Soc. astron. popul. Toulouse, 1957, 48, 396, 176 (франц.).

**60395. Новый гидрат хромата натрия.** Борчардт (A new hydrate of sodium chromate. Borchardt Hans J.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 166—169 (англ.).

Эндотермический эффект на кривой дифференциального термоанализа и площадь на термогравиметрич. кривой  $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$  (I) указывают на образование  $Na_2CrO_4 \cdot 4,5H_2O$  (II) в качестве промежуточного продукта при обезвоживании I. Образование II подтверждается также кривой нагревания I в контакте с насыщ. р-ром, имеющей 2 точки перегиба — при 64,0 и 75,4°. Нагреванием до 70° в запаянной трубке смеси I с безводн. хроматом в мол. отношении 0,6 : 1 с последующим закаливанием при т-ре жидкого N<sub>2</sub> получен препарат II, обладающий характерной рентгенограммой. В рентгенограммах исходных продуктов этих линий нет. Построена полуколич. диаграмма системы  $Na_2CrO_4 - H_2O$  в координатах: давление пара P, т-ра T. Область устойчивости II представляет собой вытянутый треугольник с вершинами: (T = 64,0°, P = 110 мм рт. ст.), (T = 75,4°, P = 179 мм рт. ст.), (T = 51,4°, P = 18,7 мм рт. ст.). И. Слоним

**60396. О пирофосфате натрия и алюминия NaAlP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.** Хубер, Девальд, Шмидт (Über ein Natrium-aluminium-pyrophosphat NaAlP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Huber H., Dewald W., Schmidt Heinz), Angew. Chem., 1958, 70, № 5, 133—134 (нем.).

При сплавлении рассчитанных кол-в Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, AlPO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при 700—800° получен однородно кристаллизующийся NaAlP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (I). Особо чистые препараты I получают после фракционирования выпечивания примесей (AlPO<sub>4</sub> в модификации низкотемпературного тридимита и аморфных соединений) с помощью 10%-ного р-ра NaOH при 80°. Аналогично полученные препараты стехиометрич. состава Na<sub>2/3</sub>Al<sub>1/3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> дают порошкострому β-фосфокристаллиту с некоторыми линиями I. Соединения, получаемые растворением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расплаве NaPO<sub>3</sub> по описанному ранее методу (Wallroth, Bull. Soc. chim. France, 1833 (2), 39, 319), представляют собой не I, а фазы переменного состава Na<sub>1,4</sub>AlP<sub>2</sub>O<sub>7,2</sub>. Взаимодействием I с NaOH с последующим фракционированным выпечиванием может быть получен особо чистый Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O. И. Слоним

**60397. Получение и свойства азиды натрия и золота.** Роджерс (The preparation and properties of sodium gold azide. Rogers G. T.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 4, 339—340 (англ.).

При приливании эфирного р-ра AuCl<sub>3</sub> к избытку сухого перекристаллизованного NaN<sub>3</sub> цвет р-ра от желтого переходит в красно-коричневый. После выпаривания р-ра остаются оранжево-красные иголки азиды Na и Au (I). Микроанализ I дал отношение Na: Au: N = 1:1,43:9,05; вероятная эмпирич. ф-ла I Na<sub>1,5</sub>N<sub>9</sub>, но возможна и ф-ла NaAuN<sub>9</sub>. I хорошо растворим в воде, спирте и ацетоне; мало растворим в эфире и нерастворим в CHCl<sub>3</sub> и CCl<sub>4</sub>. Рентгенограмма кристаллов I указывает на ромбич. ячейку. I разлагается на свету и при нагревании выше 90°; при 117° разложение идет быстро; при ~130° I взрывает. Водн. р-ры I разлагаются в течение 3—4 суток с образованием синего колл. р-ра Au. И. Слоним

**60398. Дитионит таллия.** Шенк, Мюллер (Thalliumdithionit. Schenk P. W., Müller Walter), Angew. Chem., 1957, 69, № 24, 779 (нем.).

Желтый Tl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (I) получен осаждением разб. р-ра ацетата Tl(1+) в присутствии CH<sub>3</sub>COOH и CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> эквивалентным кол-вом 0,25 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при 0°; осадок I промывает водой, спиртом и эфиром и высушен в высоком вакууме. Все операции проведены без доступа воздуха. И. Рюсс

**60399. Об образовании гидразина из радикалов NH.** Ваннагат, Конен (Zur Hydrazin-Bildung aus NH-Radikalen. Wannagat U., Kohnen H.), Angew. Chem., 1957, 69, № 24, 783 (нем.).

Радикал NH в виде голубого продукта был получен разложением HN<sub>3</sub> в тлеющем разряде при давл. 0,02 мм рт. ст. и первичном напряжении 0,9—1,0 кВ по ур-нию HN<sub>3</sub> → NH + N<sub>2</sub>. При —125° наряду с азидом аммония (4NH → NH<sub>4</sub>N<sub>3</sub>) образуется также ~0,5% гидразина в виде азиды (5NH → N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · HN<sub>3</sub>). Если продукты разложения HN<sub>3</sub> вымораживать после удаления непрореагировавшей HN<sub>3</sub>, то выход гидразина можно повысить в 5—10 раз, несмотря на значительные кол-ва еще не превращенного голубого продукта. Голубой продукт разложения HN<sub>3</sub>, считавшийся до настоящего времени свободным NH, авторы рассматривают как NH=NH или даже как (NH)<sub>x</sub>. Ю. Муромский

**60400. Кристаллический пентаполифосфат.** Ван Уэйзер, Охаси (A crystalline pentapolyphosphate. Van Wazer John R., Ohashi Shi-



geru), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 1010 (англ.).

Методом хроматографии на бумаге показано, что кристаллич. фосфат Са, тремелит, является пентаполифосфатом, анион которого содержит 5 атомов Р, чередующихся с атомами О.

И. Рысс  
60401. К изучению дихлорфосфорной кислоты.

Грунзе, Тило (Zur Kenntnis der Dichlorphosphorsäure. Grunze H., Thilo E.), Angew. Chem., 1958, 70, № 3, 73 (нем.).

Для получения  $\text{HOPOCl}_2$  (I) прибавляют к охлажденному (от  $-60$  до  $-70^\circ$ )  $\text{Cl}_2\text{OPOPOCl}_2$  (II) эквив. молярное кол-во воды и нагревают до  $-40^\circ$ . При экзотермич. р-ции гидролиза II связь  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  разрывается гораздо легче, чем связь  $\text{P}-\text{Cl}$  и получается почти чистая I. Т-ру доводят в конце р-ции до  $35^\circ$ . При  $-40^\circ$  I образует собранные в друзы игольчатые кристаллы с т. пл.  $-28^\circ$ ,  $d^{25}_4 = 1,6878$ . Чистая I в закрытом сосуде устойчива, при растворении в воде отщепляет  $\text{HCl}$ . При длительном стоянии при доступе воздуха или при нагревании до  $100^\circ$  I отщепляет  $\text{HCl}$ , одновременно вследствие конденсации образуется II и триметафосфорхлорид.

И. Слоним  
60402. Реакции образования нитроксиохлорида. Мартин (Bildungsreaktionen des Nitroxychlorids. Martin H.), Angew. Chem., 1958, 70, № 4, 97—98 (нем.; рез. англ., франц.).

$\text{NO}_2\text{Cl}$  (I), идентичный «хлорнитрату»  $\text{ClNO}_2$ , образуется по шести стехиометрич. ур-ниям:  $\text{ClO}_2$  (II) +  $3\text{NO}_2$  (III)  $\rightarrow$  I +  $\text{N}_2\text{O}_5$  (IV) (1);  $\text{Cl}_2\text{O}$  (V) +  $2\text{III} \rightarrow$  I +  $\text{NO}_2\text{Cl}$  (VI) (2);  $2\text{V} + 2\text{III} \rightarrow 2\text{I} + \text{Cl}_2$  (3);  $4\text{II} + 2\text{IV} \rightarrow 4\text{I} + 3\text{O}_2$  (4);  $2\text{V} + 2\text{IV} \rightarrow 2\text{I} + 2\text{VI} + \text{O}_2$  (5);  $\text{V} + \text{IV} \rightarrow 2\text{I}$  (6). Р-ции (1), (2), (4) и (5) протекают в газовой фазе (ГФ) или в р-ре (в  $\text{CFCl}_3$  или  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ); р-ции (1), (3) и (6) протекают в расплаве. Р-ции (1) и (2) являются процессами 2-го порядка, протекающими в р-ре быстрее, чем в ГФ. Медленной стадией р-ции (1) является процесс  $\text{II} + \text{III} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{OCl}$ , вслед за ним протекают быстрые р-ции  $\text{OCl} + \text{III} \rightarrow \text{I}$  и  $\text{NO}_3 + \text{III} \rightarrow \text{IV}$ ; константы скорости  $k$  при  $20^\circ$  (в л. моль $^{-1}$  сек $^{-1}$ ) равны 0,15 (в ГФ) и 0,93 (в р-ре), энергии активации  $E$  соответственно равны 11,0 и 11,6. Медленной стадией р-ции (2) является процесс  $\text{V} + \text{III} \rightarrow \text{VI} + \text{OCl}$ , быстрой —  $\text{OCl} + \text{III} \rightarrow \text{I}$ ;  $k = 0,13$  (в ГФ) и 0,56 (в р-ре),  $E = 10,5$  и 10,4. Р-ция (3) протекает гораздо быстрее, чем (2) (заканчивается за 10 мин. при  $-25^\circ$ ). Р-ции V с III или с IV протекают по различным для ГФ и для расплава или р-ра механизмам. Твердый I бесцветен, жидкий — бледно-желтый, газообразный — лилово-коричневый (в толстых слоях); т. пл.  $-107^\circ$ , т. кип.  $18^\circ$ , давление насыщ. пара между  $-70$  и  $-25^\circ$ ;  $\lg P(\text{мм}) = 8,38 - 1600/T$ ,  $\Delta H$  испарения 7300 кал/моль, константа Трутона 25,1. Мол. вес пара I при 200 мм рт. ст. и  $0^\circ$  равен 96,8—97,2. При действии разб. р-ра  $\text{NaOH}$  на р-р I в  $\text{CCl}_4$  образуются ионы  $\text{OCl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  (в отношении 1:1), но не  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  или  $\text{NO}_2^-$ . И. Рысс

60403. Фторангидриды неорганических кислот. VIII. Новые методы получения бромилфторида  $\text{BrO}_2\text{F}$ .

Шмейссер, Паммер (Neue Darstellungsweisen für Bromylfluorid  $\text{BrO}_2\text{F}$ . Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride. VIII. Schmeisser M., Pammer E.), Angew. Chem., 1957, 69, № 24, 781 (нем.).

Описаны упрощенные методы получения  $\text{BrO}_2\text{F}$  (I) по р-циям:  $\text{BrF}_5$  (II) +  $5\text{Br}_2 \rightarrow 5\text{I} + 0,5\text{Br}_2$  (при  $-60$  до  $-50^\circ$ );  $\text{KBrO}_3 + \text{II} \rightarrow \text{I} + \text{KBrF}_4 + 0,5\text{O}_2$  (при  $-50^\circ$ );  $\text{II} + 2\text{Br}_2 + 10\text{O}_2 \rightarrow 5\text{I} + 10\text{O}_2$  (протекает в токе озонированного  $\text{O}_2$  при  $-5^\circ$ ). Т. пл. I равна  $-9^\circ$ ; между  $-20$  и  $-25^\circ$  I сублимируется в высоком вакууме; при  $+56^\circ$  I бурно разлагается на  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{O}_2$ . При т. пл. II ( $-61^\circ$ ) он соединяется с  $\text{SbF}_5$ , образуя  $\text{BrF}_5 \cdot 2\text{SbF}_5$ , плавящийся в кроваво-красную жидкость при  $\sim 60^\circ$ .

Р-ция соединения II с  $\text{SO}_3$  протекает при  $40^\circ$ ; желтая вязкая жидкость  $\text{BrF}_5 \cdot \text{SO}_3$  не застывает при  $-70^\circ$ . Часть VII см. РЖХим, 1958, 46210.

И. Рысс  
60404. Простой метод получения растворов сульфата шестивалентного плутония. Грант (A simple preparation of Pu(VI) sulphate solutions. Grant D. W.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 1, 69—71 (англ.).

При растворении металлич. Pu в 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получается сульфат  $\text{Pu}(4+)$ . Для получения р-ра сульфата  $\text{Pu}(6+)$  пропускают озон через р-р сульфата  $\text{Pu}(4+)$  в 0,025 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При применении 2%-ного озона окисление заканчивается через 1,5 часа при  $65^\circ$  или через 15 час. при  $19-22^\circ$ . Медленность процесса объясняется связыванием  $\text{Pu}(4+)$  в сульфатные комплексы; в разб.  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HClO}_4$  окисление идет значительно быстрее. В конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  происходит восстановление  $\text{Pu}(6+)$  до  $\text{Pu}(4+)$ .

И. Слоним  
60405. Получение  $\text{PuP}_2\text{O}_7$  и  $\text{PuPO}_4$ . Бьорккунд (The preparation of  $\text{PuP}_2\text{O}_7$  and  $\text{PuPO}_4$ . Bjorklund Carl W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6347—6350 (англ.).

При взаимодействии р-ров  $\text{Pu}(4+)$  в 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с р-рами  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при  $80-100^\circ$  образуются оксалатофосфаты 4-валентного Pu (ОФП) в виде розовых прямоугольных табличек размером до 15  $\mu$ . В зависимости от соотношения компонентов в р-ре, ОФП могут иметь отношение  $\text{P}:\text{Pu}$  ( $r$ ) от 1:1 до 2:1. Рентенограммы ОФП сложны и различны для продуктов с разными  $r$ . При прокаливании ОФП с  $r = 1:1$  при  $950^\circ$  до постоянного веса образуется чистый  $\text{PuPO}_4$ . Прокалывание ОФП с  $r = 2:1$  или тонкой смеси ОФП с  $r$  между 1:1 и 2:1 с таким кол-вом  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , что суммарное  $r = 2:1$ , дает чистый пирофосфат  $\text{PuP}_2\text{O}_7$ . ОФП с  $r$  между 1:1 и 2:1 без добавки  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  дают при прокаливании смеси  $\text{PuPO}_4$  с  $\text{PuP}_2\text{O}_7$ . Эти смеси могут быть разделены обработкой конц.  $\text{HCl}$  или 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : при  $25-30^\circ$  полностью растворяется  $\text{PuP}_2\text{O}_7$  и почти не растворяется  $\text{PuPO}_4$ . Второй путь получения  $\text{PuPO}_4$  — через полугидрат. Осаждением р-ра  $\text{PuCCl}_3$  в  $\text{HCl}$  р-ром  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  при  $80-90^\circ$  получают светло-синие кристаллы  $\text{PuPO}_4 \cdot 4,05\text{H}_2\text{O}(\text{?})$ ; параметры гексагон. решетки  $a = 7,011 \pm 0,002$ ;  $c = 6,401 \pm 0,02$  А,  $\rho$  (рент.) = 6,27; среднее значение  $n_D = 1,76$ ; спектр поглощения характерен для соединений  $\text{Pu}(3+)$ . Прокалывание  $\text{PuPO}_4 \cdot [0,5\text{H}_2\text{O}(\text{?})]$  при  $950^\circ$  на воздухе дает  $\text{PuPO}_4$ , содержащий 5—10% примесей.  $\text{PuPO}_4$  образует темно-синие, мелкие, собранные в агрегаты кристаллы, обладающие двулучепреломлением. Среднее значение  $n_D = 1,87$ ; главные значения  $n_D$  1,855, 1,86 и 1,905. Параметры моноклинной решетки  $a = 6,73 \pm 0,02$ ;  $b = 7,00 \pm 0,02$ ;  $c = 6,42 \pm 0,02$  А,  $\beta = 103,8 \pm 0,4$ ,  $\rho$  (рент.) 7,55. Кристаллы  $\text{PuP}_2\text{O}_7$  бесцветны, изотропны,  $n_D = 1,676$ ; параметр куб. решетки  $8,560 \pm 0,006$  А,  $\rho$  (рент.) = 4,37.  $\text{PuPO}_4$  и  $\text{PuP}_2\text{O}_7$  на воздухе устойчивы при  $950-1000^\circ$ , в вакууме пирофосфат превращается в ортофосфат и разлагается, не плавясь, при  $1400^\circ$ .

И. Слоним  
60406. Ацилнитраты и ацилперхлораты. IV.  $\text{ClNO}_3$  как исходный материал для получения ацилнитратов. Шмейссер, Брэнгле ( $\text{ClNO}_3$  als Ausgangsmaterial für Acylnitrate. Über Acylnitrate und Acylperchlorate. IV. Schmeisser M., Brändle K.), Angew. Chem., 1957, 69, № 24, 781 (нем.).

Доказано протекание экзотермич. р-ций:  $4\text{ClNO}_3$  (I) +  $\text{TiCl}_4 \rightarrow 4\text{Cl}_2 + \text{Ti}(\text{NO}_3)_4$  (II) (при  $-80^\circ$ , в отсутствие р-рителя),  $4\text{I} + \text{SnCl}_4 \rightarrow 4\text{Cl}_2 + \text{Sn}(\text{NO}_3)_4$  (III) (при  $-60^\circ$ ; при  $0^\circ$  р-ция протекает со взрывом),  $3\text{I} + \text{JCl}_3 \rightarrow 3\text{Cl}_2 + \text{J}(\text{NO}_3)_3$  (IV) (при  $-30^\circ$ ) и  $\text{IV} + \text{J}_2 \rightarrow 3\text{JNO}_3$  (V) (во фритгене R при  $t\text{-ре} < 0^\circ$ ). I — кристаллич. иголки, II — белые иголки, сублимирующиеся при  $40^\circ$  в высоком вакууме, III — чрезвычайно чув-

ствительный к влаге желтый порошок, т. разл.  $\sim 0^\circ$ ; т. разл. V  $\sim 0^\circ$ . Р-цией V с пиридином (Py) получен  $\text{JPu}_2\text{NO}_3$ , т. пл.  $138^\circ$ . Попытки получения  $\text{Si}(\text{NO}_3)_4$  из  $\text{SiCl}_4$  и I или из  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}_5$  не привели к успеху. Часть III см. РЖХим, 1958, 46197. И. Рысс

**60407. Электролитическое получение перхлоратов. Нарасимхам, Нараянаасвами, Дей** (Electrolytic preparation of perchlorates. Narasimham K. C., Narayanaswami A., Deu B. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 11, 512—516 (англ.)

С целью подыскания оптимальных условий синтеза перхлоратов в лаборатор. и заводских условиях изучено анодное окисление  $\text{NaClO}_3$  при различных условиях. Стальная ячейка размером  $7,5 \times 4,0 \times 7,0$  см служила сосудом с катодом, Pt-фольга  $50 \times 50 \times 0,075$  мм — анодом. Напряжение изменялось от 3,5 до 9,0 в, плотность анодного тока — от  $\sim 35$  до  $\sim 10,5$  а/см<sup>2</sup>, т-ра 25—60°.  $\text{KClO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  выделялись из р-ра добавлением насыщ. при 60° р-ра  $\text{KCl}$  или  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и охлаждением. После однократной перекристаллизации из воды чистота полученного  $\text{KClO}_4$  99,87%,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  99,5%, выход при коэф. использования тока 96% для  $\text{KClO}_4$  81%, для  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  67%. Оптимальные условия электролиза: состав электролита  $\text{NaClO}_3$  600,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$  0,6,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0,6 и  $\text{MgCl}_2$  1 г/л; рН 6—7; напряжение 5,0—5,5 в; плотность анодного тока  $\sim 7$  а/см<sup>2</sup>, т-ра 30—35°.

В. Росоловский

**60408. Комплексные соединения двухвалентного серебра с пиридинкарбоновыми кислотами. Часть III. Соединения двухвалентного серебра с пиридинтрикарбоновыми кислотами. Банерджи, Рай** (Complex compounds of bivalent silver with pyridine carboxylic acids. Part III. Argentate compounds of pyridine tricarboxylic acid. Banerjee Bireswar, Ray Priyadarshan), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 12, 859—862 (англ.)

Введением р-ра  $\text{AgNO}_3$  в смесь тонкоизмельченной пиридин-2,4,6-трикарбоновой к-ты и насыщ. р-ра  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и последующим размешиванием в течение 3 час. при 25° получен черный  $\text{AgA}_2$  (I), где А — однозарядный анион к-ты  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_6^-$ . В случае проведения р-ции при 15° образуется шоколадного цвета  $\text{AgA}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II). В аналогичных условиях пиридин-2,4,5-трикарбоновая к-та образует оранжевый  $\text{AgA}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , а пиридин-2,3,6-трикарбоновая — неустойчивую зеленую соль. Эффективные магнитные моменты I и II равны соответственно 1,816 и 1,832  $\mu_B$ . Приведены дебаеграммы I и II. Комплексы сходны по свойствам с комплексами пиридинди- и пиридинмонокрбоновых к-т; устойчивость их падает в ряду моно- > ди- > трикарбоновая к-та. Часть II см. РЖХим, 1958, 4080. И. Р.

**60409. Спектрофотометрическое определение константы диссоциации нитритного комплекса кадмия. Вассиан, Эберхардт** (The spectrophotometric determination of the dissociation constant of a cadmium-nitrite complex. Vassian E. G., Eberhardt W. H.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 84—87 (англ.)

Спектрофотометрически методом непрерывных изменений установлено образование  $\text{CdNO}_2^+$  (I). При 25° и ионной силе  $\mu = 1$ , константа образования I равна 0,02; экстраполированное к  $\mu = 0$  значение  $K = 0,04$ . При 25° и  $\mu = 1$  константа диссоциации  $\text{HNO}_2$  равна  $15,9 \cdot 10^{-4}$ . Ион  $\text{NO}_2^-$  образует аналогичные I комплексы с  $\text{Zn}^{2+}$  и с  $\text{Hg}^{2+}$ , первый из которых менее, а второй более прочен, чем I. И. Рысс

**60410. Полярографическое исследование тиомочевинных комплексов кадмия и свинца в водной среде. Лейн, Райан, Бриттен** (A polarographic study of thiourea complexes of cadmium and lead in aqueous

media. Lane T. J., Ryan J. A., Britten E. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 315—318 (англ.)

Образование комплексов  $\text{Cd}(2+)$  и  $\text{Pb}(2+)$  с тиомочевинной (Thio) исследовано полярографически при 25,0  $\pm$  0,1°; в качестве фона использовался 0,1 M  $\text{KNO}_3$  для подавления максимума вводился Thio X-100. Обнаружены комплексы с отношениями Thio : M = 1, 2, 3 и 4. Константы образования комплексов Cd равны  $24 \pm 1$ ,  $51 \pm 3$ ,  $40 \pm 32$  и  $3590 \pm 540$ ; комплексов Pb  $4 \pm 0,08$ ,  $11 \pm 0,6$ ,  $9,5 \pm 7,6$  и  $110 \pm 16$ .

И. Рысс

**60411. Константы образования  $\text{HgBr}_3^-$  и  $\text{HgBr}_4^{2-}$  при 5, 25 и 35° в водной среде при постоянной ионной силе и кислотности. Скейф, Террелл** (Formation constants of  $\text{HgBr}_3^-$  and  $\text{HgBr}_4^{2-}$  at 5°, 25°, and 35° in aqueous medium of constant ionic strength and acidity. Scaife D. B., Tyrrell H. J. V.), J. Chem. Soc., 1958, Jan. 392—403 (англ.)

Константы равновесия р-ций  $\text{HgBr}_2$  (I) +  $\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_3^-$

(II) ( $K_{2,3}$ ) и  $\text{II} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_4^{2-}$  (III) ( $K_{3,4}$ ) определены при трех т-рах в широкой области конц-ий  $\text{Br}^-$  с помощью нового метода измерения связывания  $\text{Br}^-$  двумя конкурирующими в-вами ( $\text{Br}_2$  и I). При ионной силе 0,5 и рН 2, значения  $K_{2,3}$  при 5, 25 и 35° соответственно равны  $230 \pm 25$ ,  $135 \pm 10$  и  $110 \pm 20$   $\text{кг моль}^{-1}$ ; значения  $K_{2,3} \cdot K_{3,4}$  при тех же условиях равны  $5900 \pm 600$ ,  $3060 \pm 200$  и  $2000 \pm 250$   $\text{кг}^2 \text{ моль}^{-2}$ . Спектрофотометрически при 25° и низких конц-иях  $\text{Br}^-$  найдены  $K_{2,3}$  100 л  $\text{моль}^{-1}$  и  $K_{2,3} \cdot K_{3,4}$  4000 л<sup>2</sup>  $\text{моль}^{-2}$ . Для 1-ой р-ции вычислены  $\Delta H^\circ \approx -4,3$  ккал  $\text{моль}^{-1}$ , и  $\Delta S^\circ = -5$  энтр. ед.; для 2-й р-ции  $\Delta S^\circ = -2$ ; для общей р-ции  $\text{I} + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{III}$   $\Delta H^\circ \approx -6,2$  и  $\Delta S^\circ \sim -4$  до  $-5$ . Стандартные энтропии растворенных I, II и III равны 41, 55 и 75, что резко отличается от вычисленных по ф-ле Кобла (РЖХим, 1954, 49479; 49480) величин 30, 61 и 39. Возможно, что II имеет состав  $[\text{HgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ . Есть признаки образования мало прочного донорно-акцепторного комплекса  $\text{HgBr}_6^{2-}$  из III и  $\text{Br}_2$ . И. Рысс

**60412. Свойства жидкого внутрикомплексного соединения — изовалериллацетоната алюминия. Чарльз** (Properties of a liquid metal chelate aluminium isovalerylacetonate. Charles R. G.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 1, 42—51 (англ.)

Изовалериллацетонат алюминия  $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_3\text{Al}$  (I) получен постепенным введением 0,167 моля изопропилата Al в 0,5 моля изовалериллацетона; после прекращения экзотермич. р-ции сосуд постепенно (в течение часа) нагревали до 150°, причем отгонялся изопропиловый спирт; остаток в колбе перегоняли в вакууме; I перегоняли при 170—172°/1 мм, выход I 65%. I — светло-желтая, вязкая, некристаллизующаяся жидкость,  $n_D^{25} 1,5107$ , превращающаяся в стекло в смеси  $\text{CO}_2$ -ацетон. Давление пара I:  $\lg P(\text{мм}) = 10,15 - 4440/T$ ; вычисленная т. кип. 338°, но I быстро разлагается выше 300°;  $\Delta H$  испарения 20,3 ккал/моль, константа Трутона 33,3 энтр. ед. Уд. объем I между 30 и 176,9°:  $v_t = 0,9509 + 7,92 \cdot 10^{-4}t + 8,48 \cdot 10^{-7}t^2$ . Вязкость I (в сантипуазах) падает от 61900 при 20° до 1,96 при 176,9°. Реохор резко падает с ростом т-ры. Все свойства указывают на то, что I является сильно ассоциированной жидкостью; степень ассоциации падает с ростом т-ры, но остается еще заметной при т-ре кипения. В 0,1 M р-ре I в диоксиде ассоциация отсутствует. Мол. поляризация I при 26—100° равна 173,8 см<sup>3</sup>, молекулы I не имеют постоянного диполя. Мол. рефракция I равна 131,0. Измерен УФ-спектр поглощения I. Свойства I сравнены со свой-



ствами внутрикомплексных соединений Al с другими дикетонами. И. Рысс

60413. Система  $\text{AlCl}_3 - \text{POCl}_3$ . Груневелд, Зюр (The system  $\text{AlCl}_3 - \text{POCl}_3$ . Groeneveld W. L., Zuur A. P.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 11, 1005—1008 (англ.)

Изучена диаграмма плавкости  $\text{AlCl}_3$  (I) —  $\text{POCl}_3$  (II). Обнаружены конгруэнтно плавящиеся  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  (III), т. пл.  $186,5^\circ$ , и  $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{POCl}_3$  (IV), т. пл.  $164^\circ$ . Эвтектика I и III, т. пл.  $115^\circ$ , содержит 35—37 мол. % II; эвтектика III и IV, т. пл.  $159-160^\circ$ , содержит 64 мол. % II. Сплавы, содержащие > 88 мол. % II, застывают в стекло, но после резкого охлаждения до  $-70^\circ$  и постепенном нагревании до комнатной т-ры выпадает  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{POCl}_3$  (V); при нагревании кол-во осадка V уменьшается, осадок исчезает при  $41-42^\circ$ . По мнению авторов, комплексы образуются за счет связей O:Al; комплексу III приписано строение  $\text{Cl}_3\text{PO} \cdot \text{AlCl}_3$ . И. Рысс

60414. Исследования в области химии ближайших аналогов алюминия. Иванов-Эмин Б. Н., Сб. научн. тр. Моск. ин-та цветн. мет. и золота, 1957, № 27, 7—22

Синтезированы  $\text{M}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ , где M — Li ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub> (I), Na (II), K (III), 0,5 Sr или 0,5 Ba;  $\text{M}_2[\text{Ga}(\text{OH})_6]$ , где M — Ca или Sr; а также  $\text{Ca}_2[\text{Ga}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Константа гидролиза I равна  $1,4 \cdot 10^{-7}$ , 1-я константа кислотной диссоциации равна  $7 \cdot 10^{-8}$ . Т-ра обезвоживания растет в ряду  $\text{I} < \text{II} < \text{III}$ ; для III она равна  $127-147^\circ$ . При обезвоживании I—III образуется  $\text{M}_2\text{GaO}_4$ , являющиеся единственными продуктами р-ции  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{M}_2\text{CO}_3$  при высоких т-рах. Охлаждением р-ров  $\text{In}(\text{OH})_3$  в конц. р-рах щелочей выделены  $\text{M}_3[\text{In}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где M — Na (IV) или K (V), и  $\text{Rb}_2[\text{In}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; гидроксоидраты полностью гидролизуются водой до  $\text{In}(\text{OH})_3$ . При нагревании IV или V происходит сначала обезвоживание, затем распад  $\text{K}_3[\text{In}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{K}[\text{In}(\text{OH})_4] + 2\text{KOH}$ , а при более высокой т-ре образуется  $\text{KInO}_2$ , который, в отличие от  $\text{LiInO}_2$  и  $\text{NaInO}_2$ , не может быть получен нагреванием  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ .  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  растворима только в горячей конц. NaOH, при охлаждении р-ра выделяется  $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (VI), сходный с IV. Соединение VI обезвоживается и распадается на  $\text{Na}_2[\text{Sc}(\text{OH})_4]$  и  $2\text{NaOH}$  при  $105-120^\circ$ , при  $265-300^\circ$  образуется  $\text{NaSeO}_2$ . Р-цией солей Ga с молибдатом  $\text{NH}_4$  получены  $\text{M}_3[\text{Ga}(\text{HMoO}_4)_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , где M — K или  $\text{NH}_4$ , сходные с аналогичными соединениями Al. Нагреванием метатгаллатов в  $\text{H}_2\text{S}$  получены  $\text{M}[\text{GaS}_2]$ , где M — Li или Na (VII), близкие по свойствам к аналогичным соединениям In и Tl (3+). При действии воды VII переходит в VIII.  $\text{H}_2\text{O}$ . Р-циями галогенидов Ga с пиридином (Py) получены  $\text{GaCl}_3 \cdot \text{Py}$  (VIII),  $\text{GaCl}_3 \cdot 2\text{Py}$  (IX),  $\text{GaBr}_3 \cdot 3\text{Py}$  и  $\text{GaI}_3 \cdot \text{Py}$ . Комплекс IX распадается в р-ре в  $\text{C}_6\text{H}_6$  на VIII и Py. При растворении этих комплексов в воде образуются относительно устойчивые соединения, напр.,  $\text{H}_2[\text{GaBr}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{Py}]$ . Получены также  $\text{InX}_3 \cdot 3\text{A}$ , где X — Cl, Br или J, а A — Py или  $\alpha$ -пикотин. Сопоставлены свойства комплексов Al, Ga, In и Sc. И. Рысс

60415. О некоторых комплексных соединениях тетрагидридов элементов четвертой группы. Перро, Девен (Sur quelques combinaisons complexes des tétrachlorures des éléments du quatrième groupe. Perrot Roger, Devin Claude), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 5, 772—774 (франц.)

Взаимодействием компонентов при т-рах от  $-20$  до  $100^\circ$  получены  $\text{MCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ , где M — Zr (I) или Th (II); аналогичные соединения Si и Ge существуют только при низких т-рах. I и II кристаллически, окрашены в желтый цвет, сублимируются при нагревании, разлагаются водой. Взаимодействием тетрагидридов с пикрилами в атмосфере сухого  $\text{N}_2$  в присутствии р-рителей (в некоторых случаях без р-рителей) полу-

чены следующие комплексы (в скобках т-ра плавления):  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RCN}$ , где R —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (III) ( $107,5^\circ$ ),  $n\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (IV) ( $92-93^\circ$ )  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  ( $85,5-87,5^\circ$ ),  $n\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (V) ( $113^\circ$ ),  $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (VI) ( $101^\circ$ ),  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_{17}\text{CH}_2$  ( $90-92^\circ$ );  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{RCN}$ , где R — III ( $153,5^\circ$ ), IV ( $119,5-120^\circ$ ), V ( $131-131,5^\circ$ ), VI;  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{RCN}$ , где R — III (т. разл.  $140^\circ$ ), V (т. разл.  $152-153^\circ$ );  $\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{RCN}$ , где R — III (т. разл.  $130^\circ$ ). Комплексы Ti окрашены в желтый цвет, остальные — в бежевый цвет или бесцветны; они разлагаются водой, отщепляя весь RCN; при низких т-рах RCN может быть замещен на NOCl или эфир, причем образуются  $\text{MCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$  или  $\text{MCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . И. Рысс

60416. Оксалаты циркония. Состав, строение и свойства. Гетерометрическое исследование. Бобельский, Бен-Бассат (Les oxalates du zirconium: composition, structure et propriétés. Etude hétérométrique. Bobelsky M., Ben-Bassat A. H. I.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 180—184 (франц.)

Гетерометрическим методом изучено образование комплексов при титровании р-ров  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  р-рами  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и при обратном титровании. Критич. точки кривых гетерометрич. титрования указывают на образование комплексов состава  $\text{Zr}_n\text{Ox}_n$ ,  $\text{Zr}_{3n}\text{Ox}_n$ ,  $\text{Zr}_{2n}\text{Ox}_n$ ,  $\text{Zr}_{3n}\text{Ox}_{2n}$ ,  $\text{Zr}_n\text{Ox}_n$ ,  $\text{Zr}_{2n}\text{Ox}_{3n}$ . Растворимость комплексов зависит от pH среды, от избытка одного из компонентов в р-ре, а также от способа образования соединения. В отсутствие посторонних электролитов при pH 2—4 образуются растворимые комплексы 3:1 и 2:3 и нерастворимые соединения 2:1, 3:2 и 1:1. В присутствии  $\text{CH}_3\text{COOH}$  растворимы комплексы 4:1 и 2:3 и нерастворимы 2:1 и 1:1; в смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ацетата комплексы 4:1 и 2:1 нерастворимы, а соединение 1:1 растворимо. Авторы считают, что при всех pH от 1 до 7 идут гетерог. цепные р-ции, в которых участвуют 2-ядерный катнон  $\text{Zr-O-Zr}$  или катнон  $[\text{Zr}_2\text{O}(\text{OH})_n]^{(6-n)+}$ . Комплексы 4:1 и 3:1 имеют линейную структуру  $\text{Zr-O-Zr-Ox-Zr-O-Zr-O-Zr}$  и  $\text{Zr-O-Zr-Ox-Zr-O-Zr-Ox-Zr-O-Zr}$ . В образующихся при избытке оксалата комплексах 2:1 и 3:2 концы цепи замыкаются оксалатными мостиками и получают циклич. структуры. И. Слоним

60417. Оксалаты тория. Состав, строения и свойства. Гетерометрическое исследование. Бобельский, Бен-Бассат (Les oxalates du thorium: composition, structure et propriétés. Etude hétérométrique. Bobelsky M., Ben-Bassat H. A. J.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 233—237 (франц.)

Гетерометрическим методом показано, что при титровании р-ра нитрата Th р-ром  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуется растворимый комплекс  $[\text{ThOx}]^{+}$ , а затем нерастворимые комплексы  $[\text{Th}_2\text{Ox}_3](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Th}_3\text{Ox}_5](\text{NO}_3)_2$  и, наконец, осадок  $\text{ThOx}_2$ . В среде  $\text{CH}_3\text{COONa}$  образуются растворимые комплексы  $\text{Th}_4\text{Ox}_n$  и  $\text{Th}_{3n}\text{Ox}_n$ , переходящие в нерастворимые соединения  $\text{Th}_{3n}\text{Ox}_{2n}$  и  $\text{Th}_{2n}\text{Ox}_n$ . Предложены структуры комплексов: при pH < 7 в их образовании принимают участие простые ионы  $\text{Th}^{4+}$ , а при pH ~7 — двуядерные катионы  $\text{Th-O-Th}$ . Группы  $[\text{Th}_2\text{O}]^{2+}$  связываются оксалатными мостиками в линейные или замкнутые структуры. Увеличение конц-ии  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при титровании в нейтр. р-ре ведет к образованию комплексов такого же строения, как в кислой среде при титровании разб. р-ром. И. Слоним

60418. Комплексный ион, образуемый ионами висмута и йодид-ионами. Флорен, Гаррис, Суайнхарт (A complex ion formed from bismuth and iodide ions. Frolen Lois J., Harris William S., Swinehart D. F.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1672—1674 (англ.)

В сильноокислых р-рах с большим содержанием  $H_2SO_4$  и ионов  $J^-$  небольшие кол-ва  $Bi^{3+}$  образуют желтый комплекс с максимумом поглощения 4600 Å. В сильноокислых эквимольных р-рах  $Bi^{3+}$  и  $J^-$  с конц-ей  $\leq 10^{-3} M$  образуется комплекс с максимумом поглощения 2800 Å. Методом непрерывных изменений, по результатам измерения светопоглощения р-ров, 0,5 M по  $HClO_4$  и 0,025 M по  $H_3PO_4$ , установлено, что образующийся комплекс имеет состав 1:1. Константа нестойкости комплекса составляет  $2,3 \cdot 10^{-4}$ .

Н. Полянский

**60419. Образование комплексов металлов с аминами в растворах. XI. Устойчивость этилендиаминных комплексов и координационное число двухвалентного хрома. Пексок, Бьеррум (Metal ammine formation in solution. XI. Stability of ethylenediamine complexes and the coordination number of chromium (II). Pecsok R. L., Bjerrum Jannik), Acta chem. scand., 1957, 11, № 8, 1419—1424 (англ.)**

Из результатов опытов по потенциометрич. титрованию вычислены константы образования комплексов  $Cr(2+)$  с  $En$  при 25° и ионной силе  $\sim 1,4$ ;  $\lg K_1 = 5,145$ ,  $\lg K_2 = 4,035$ . Максимумы поглощения  $Cr^{2+}$ ,  $Cr(En)^{2+}$  и  $Cr(En)_2^{2+}$  лежат соответственно при 714, 547 и 551 мμ; коэф. поглощения их соответственно равны 4,7, 25,1 и 17,1. Тенденция к образованию  $Cr(En)_2^{2+}$  чрезвычайно низка. Результаты обсуждены с точки зрения теории кристаллич. поля. Часть X см. РЖХим, 1956, 74663.

И. Рысс

**60420. Трис - 2,2' - дипиридилхром [Cr(Dipy)]<sub>3</sub>. Херцог, Реннер, Шён (Über das Tris-2,2'-dipyridyl-chrom (O) [CrDipy]<sub>3</sub>). Herzog S., Renner K.-Chr., Schön W.), Z. Naturforsch., 1957, 12, № 12, 809—810 (нем.)**

Диамгнитный  $[Cr(Dipy)_3]$  (I) получен двумя способами: 1) взвес сухого  $[Cr(Dipy)_3]Br_3$  в тетрагидрофуране (II) взбалтывали с Na; сначала появлялась темно-синяя окраска комплекса  $Cr(1+)$ , а через несколько часов выпадала смесь I и NaBr, из которой I экстрагировали горячим  $C_6H_6$ ; 2)  $[Cr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$  взбалтывали в воде с Dipy (в отношении Dipy:Cr = 1,5) в отсутствие воздуха; выпадающий вследствие р-ции диспропорционирования черный осадок I промывали водой и спиртом и перекристаллизовывали из  $C_6H_6$ . Комплекс I пирофорен, сублимируется с частичным разложением в высоком вакууме при 250°, ступенчато титруется р-ром йода в анаэробных условиях до  $[Cr(Dipy)_3]^{3+}$ ,  $[Cr(Dipy)_3]^{2+}$ ,  $[Cr(Dipy)_3]^{3+}$ . Р-ры I в  $C_6H_6$  и в II окрашены в красный цвет.

И. Рысс

**60421. Исследование комплексов трехвалентного хрома и алюминия с глюконовой кислотой. Вилла, Магарян (Contribution à l'étude des complexes chromi-gluconiques et aluminogluconiques. Villa L., Magarian S.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1958, 20, № 1, 1—12 (франц.)**

Описанный ранее методом (РЖХим, 1958, 10824) установлено, что  $Cr(3+)$ , так же как и  $Fe(3+)$ , образует с глюконовой к-той (HG) комплекс  $CrG$ , константа устойчивости которого равна  $2,62 \cdot 10^{-3}$ . На основании результатов измерений pH осаждения  $Al(OH)_3$  из р-ров  $Al(ClO_4)_3$  в присутствии разных кол-в NaG авторы считают, что  $Al(3+)$  образует с HG непрочный комплекс  $AlG_3$ , общая константа устойчивости которого равна  $2,2 \cdot 10^{-6}$ .

Л. Волштейн

**60422. Система фторид бора — тяжелая вода; гидроксифтороборная кислота- $d_2$   $D[BF_3 \cdot OD]$ . Гринвуд (The system boron trifluoride-heavy water; hydroxytrifluoroboric acid- $d_2$ :  $D[BF_3 \cdot OD]$ . Greenwood N. N.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 3, 224—228 (англ.)**

$D[BF_3 \cdot OD]$  (I) получена насыщением 99,95%-ной  $D_2O$  газообразным  $BF_3$  при 0° и очищена фракционирован-

ном вымораживанием; давление диссоциации I при комнатной т-ре  $> 1$  атм. Т. пл. I 11,0—11,4°, но расплав легко переохлаждается; плотность жидкой I при 5—20° равна  $d_4^{20} = 1,8482—0,00111$ . Измерен свойства жидкой I между 0° и 20°. Энергия активации вязкого течения I равна 4,21 ккал/моль, электропроводности 3,66 (в области переохлажд. жидкости 3,89 ккал/моль), потенциал разложения I при 0° равен 2,5 в. При 20° для I измерены также следующие константы: мол. объем 48,13 мл/моль, вязкость 9,71 спуаз, константа Бачинского 0,147 спуаз мл/г, мол. электропроводность 1,082 ом<sup>-1</sup> см<sup>2</sup>, приведенная электропроводность 10,51 ом<sup>-1</sup> см<sup>2</sup> спуаз. Наиболее резко различным для I и  $H[BF_3 \cdot OH]$  свойством является т-ра плавления.

И. Рысс

**60423. Комплексные фториды. Часть XI. Получение солей три-*n*-толиламина и их инфракрасные спектры. Шарп (Complex fluorides. Part XI. The preparation and infrared spectra of tri-*n*-tolylaminium salts. Sharp D. W. A.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4804—4809 (англ.)**

При прибавлении р-ров Ag-солей комплексных к-т в эфире к смеси р-ров три-*n*-толиламина и  $J_2$  в  $C_6H_6$  эфире выпадали  $AgJ$  и темно-синяя соль три-*n*-толиламина  $[(H_3C \cdot C_6H_4)_3N]^+ [J]^-$ ; последняя растворилась в  $CHCl_3$ , который испарился в токе сухого воздуха. Этим методом получены  $T^+X^-$ , где  $X^- = BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $NbF_6^-$ ,  $TaF_6^-$ ,  $SO_3F^-$  или  $ClO_4^-$ . Попытки получения  $T^+CF_3COO^-$  не привели к успеху, вследствие быстрого разложения. Выделенные  $T^+X^-$  устойчивы при хранении в запаянных трубках и медленно гидролизуются при контакте с влажным воздухом. Сравнение ИК-спектров  $T^+X^-$  и  $(C_6H_5)_3C^+SnCl_6^-$  ( $n-CH_3 \cdot C_6H_4$ )<sub>3</sub>CCl,  $n-CH_3 \cdot C_6H_4$ Br и  $(n-CH_3 \cdot C_6H_4)_3N$  указывает на ионный характер связи между  $T^+$  и  $X^-$  и дает основание полагать, что ион  $T^+$  в кристаллах имеет симметрию  $D_3$  и пропеллероподобную конфигурацию. Часть X см. РЖХим, 1958, 39175.

И. Рысс

**60424. Протекание реакции в системе  $MnSO_4 + Li_2[Fe(CN)_6]$ . Басинский, Скинпек (O przebiegu reakcji w układzie  $MnSO_4 + Li_2[Fe(CN)_6]$ . Basiński Antoni, Skrzypek Mieczysław), Rost. chem., 1957, 31, № 2, 463—469 (польск.; рез. англ.)**

Проведены 2 серии опытов: 1) при постоянном содержании  $MnSO_4$  (I) и переменных кол-вах ферроцианида лития (II); 2) при постоянном содержании II и переменных кол-вах I. Установлено, что при отношении  $[Mn^{2+}]:[Fe(CN)_6^{4-}]$  ( $\alpha$ ) в р-ре  $> 2,8$  в осадке это отношение ( $\beta$ ) сохраняет приблизительно постоянное значение 1,0, что отвечает образованию соединения  $Li_2Mn[Fe(CN)_6]$  (III). При уменьшении  $\alpha$  от 2,8 до 1,8  $\beta$  возрастает до 1,50, а затем уже не изменяется при дальнейшем уменьшении  $\alpha$ . Значение  $\beta$  1,50 отвечает образованию  $Li_2Mn_3[Fe(CN)_6]_2$  (IV). Получены кривые потенциометрич. титрования р-ров II р-ром I и обратного титрования. Установлено, что титрование протекает только с одним скачком потенциала, соответствующим образованию IV. Отсутствие скачка потенциала, соответствующего образованию III, вероятно, вызвано тем, что при титровании осадок был свежим и могли не установиться равновесия, которые появляются после длительного встраивания, 24-часового стояния и центрифугирования.

А. Фулinski

**60425. Метод определения формул и констант устойчивости комплексов. Применение к сульфосалицилатным комплексам трехвалентного железа. Коллате, Ромен (Méthode de détermination de la formule et de la constante de stabilité des complexes; applications aux complexes ferri-sulfosalicyliques. Collette J.-G., Romain P.), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1957, 96, № 4, 177—184 (франц.)**

Спектрофотометрически установлено существование



комплексов  $\text{FeR}^{\text{I}}$  (I),  $\text{FeR}_2^{\text{II}}$  (II) и  $\text{FeR}_3^{\text{III}}$  (III), где R — анион сульфосалициловой к-ты; при pH 0,5—2 существует только I, при pH 2—5,3 — смесь I и II, при pH 3,5—8,2 — смесь II и III, при pH 8,5—9,2 — только III. Логарифмы констант устойчивости I, II и III при  $15 \pm 2^\circ$  равны соответственно  $-3,28 \pm 0,05$ ,  $1,0 \pm 0,1$  и  $4,9 \pm 0,2$ . И. Рысс

60426. Реакции изотопного обмена между ионами кобальта и кобальтом, связанным в комплекс. Барбьер, Беллуко, Бруно (Reazioni di scambio isotopico tra cobalto ionico e complessato. Barbieri Renato, Belluco Umberto, Bruno Maria), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1393—1406 (итал.)

С применением  $\text{Co}^{60}$  исследован изотопный обмен (ИО) между  $\text{Co}^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , диметилглиоксиматом  $\text{Co}^{2+}$  (I) и этилендиаминтетраацетатом  $\text{Co}^{2+}$  (II). В первых трех случаях ИО не наблюдался при длительном выдерживании смесей соответствующих в-в при  $40-60^\circ$ ; в 4-м случае были получены невоспроизводимые результаты из-за (спектрографически доказанной) неустойчивости I в водн. р-рах; в 5-м случае было установлено наличие р-ции ИО, скорость которой пропорциональна конц-ям  $\text{Co}^{2+}$  и II, а энергия активации равна 12,4 ккал/моль. Приведена классификация р-ций ИО. Рассмотрены факторы, способствующие протеканию электронных, ионных или смешанных р-ций ИО. Показано, что ИО между  $\text{Co}^{2+}$  и II протекает по ассоциативному механизму и что комплексный ион II имеет плоскую структуру. Б. Каплан

60427. Кинетика реакции обмена между карбонатом, меченным  $\text{C}^{14}$ , и карбонато-бис (триметилендиаминными) комплексами трехвалентного кобальта в водных растворах. Влияние стерических препятствий на процесс замещения лиганда. Бойл, Гаррис (Kinetics of the exchange reaction between carbon-14-labeled carbonate and carbonate-bis-(trimethylenediamine)-cobalt (III) complex in aqueous solution. Effect of steric hindrance in a ligand substitution process, Boyle James E., Harris G. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 782—786 (англ.)

Исследована кинетика р-ций обмена между  $\text{CO}_3^{2-}$  (I), меченным  $\text{C}^{14}$ , и  $[\text{CoA}_2\text{CO}_3]^+$ , где A — этилендиамин (II) или триметилендиамин (III). Данные сопоставлены с результатами прежних исследований комплексов  $\text{A}_2 - (\text{NH}_3)_5$  (IV) и  $(\text{NH}_3)_4$  (V). Введение боратного буферного р-ра не влияет на зависимость периода полубомена между I и II от pH. Р-ры хлорида III вполне устойчивы к нагреванию при  $50^\circ$  в присутствии  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  в течение трех дней. Р-ция обмена между I и III нулевого порядка по отношению к конц-и  $\text{H}^+$ , 1-го порядка по отношению к конц-и III, и порядка между 0 и 1 по отношению к общей конц-и свободных  $\text{HCO}_3^-$  и I; энергия активации  $E = 24,8 \pm 0,9$  ккал/моль $^{-1}$ . Предложен механизм обмена в III, включающий р-ции  $\text{III} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}^*\text{O}_3^-$  и  $[\text{CoA}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+} + \text{C}^*\text{O}_3^{2-}$ ; вычислены константы скорости р-ций. Механизм и скорости обмена очень близки для обмена в II и в V; резкие отличия для обмена в III приписаны роли стерич. препятствий, а в IV — роли образования водородных связей. И. Рысс

60428. Цис-транс-изомеризация дихлоро-бис (этилендиамин)-кобальти-хлорида и дихлоро-бис (пропилендиамин)-кобальти-хлорида в спиртах. Брейстед, Хираяма (The cis-trans isomerization of dichlorobis-(ethylenediamine)-cobalt (III) chloride and dichlorobis-(propylenediamine)-cobalt (III) chloride in alcohols. Brasted Robert C., Hirayama Chikara), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 788—794 (англ.)

Спектрофотометрически изучена кинетика изомеризации  $\text{cis}[\text{Cl}_2\text{A}_2\text{Co}]\text{Cl}$ , где A — этилендиамин (I) или

пропилендиамин (II), в р-рах в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (III),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (IV) и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (V) при  $25-40^\circ$ . Изомеризация во всех случаях является р-цией 1-го порядка по отношению к комплексу и нулевого по отношению к вводимым в р-р ионам  $\text{Cl}^-$  или  $\text{ClO}_4^-$ . Энергии активации изомеризации I (в р-рах в III и IV) и II (в р-рах в III, IV и V) равны соответственно 23,4, 23,5, 23,9, 24,5 и 25,2 ккал/моль $^{-1}$ , энтропии активации  $\Delta S$  3,5, 3,4, 5,4, 5,9 и 6,8 энтр. ед., теплоты активации  $\Delta H_{298,16}$  22,8, 22,9, 23,3, 23,9 и 24,6 ккал,  $\Delta F_{298,16}$  21,8, 21,9, 21,7, 22,1 и 22,6 ккал, предэкспоненциальные факторы (сек $^{-1} 10^{12}$ ) 3,04, 2,98, 8,37, 10,5 и 16,2. Р-ции мономолекулярны; активированный комплекс сходен с исходным состоянием реагента. Обнаружено наличие как солевого эффекта, так и тормозящего эффекта массы. Большая  $\Delta S$  изомеризации II объяснена большим стерич. влиянием С-метильной группы для  $\text{cis}$ -изомера. Снижение скорости изомеризации в ряде р-рителей (III > IV > V) объяснено влиянием образования ионных пар, что подтверждено результатами в присутствии следов влаги. И. Рысс

60429. Комплексные фториды четырехвалентных осмия и иридия и соответствующие свободные кислоты. Хепуэрт, Робинсон, Уэстленд (Complex fluorides of quadrivalent osmium and iridium and the corresponding free acids. Herpworth M. A., Robinson P. L., Westland G. J.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 611—613 (англ.)

$\text{Na}_2\text{IrF}_6$  (I) кристаллизуется в гексагон. системе ( $a$  9,34,  $c$  5,14 Å) и изоструктурен ряду солей Na и Li, включающему и  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$ . Комплексы  $\text{M}_2\text{IrF}_6$ , где M — K (II), NH $_4$  (III), Rb (IV) и Cs (V),  $\text{M}_2\text{OsF}_6$ , где M — K (VI) или Cs (VII), и  $\text{M}_2\text{ReF}_6$ , где M — K (VIII), NH $_4$  (IX), Rb (X) или Cs (XI), кристаллизуются в типе  $\text{K}_2\text{GeF}_6$ ; параметры  $a$  и  $c$  (в Å) равны: II 5,80, 4,63; III 5,98, 4,79; IV 5,97, 4,79; V 6,24, 5,00; VI 5,80, 4,62; VII 6,26, 5,00; VIII 5,86, 4,60; IX 6,06, 4,77; X 6,04, 4,77; XI 6,32, 4,99.  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{IrF}_6$  (X) кристаллизуется в куб. сингонии,  $a$  11,41. Комплексы II и IV—VII получены действием воды на фторокомплексы 5-валентных элементов; растворимости II и V равны  $\sim 12$  и 7 г/л при комнатной т-ре, I, III и X получены осторожной нейтр-цией р-ра  $\text{H}_2\text{IrF}_6$  (XI) разб. р-рами оснований и испарением в вакууме над NaOH; они легко растворимы в воде и разлагаются щелочами. III быстро разлагается при  $220^\circ$ ; при этом сублимируется  $\text{NH}_4\text{F}$ , и остается Ir. Магнитный момент V ( $1,42 \mu_B$ ) несколько ниже теоретического. Р-ры XI и  $\text{H}_2\text{OsF}_6$  (XII) получены пропусканием р-ров солей через H-форму катионита Зеокارب 225; в р-ре XI найдены сильный максимум поглощения при 213 и более слабый — при 316 мμ; в р-ре XII — сильный при  $< 200$  и очень слабый — при 308 мμ. Попытки выделения XI и XII из р-ров не привели к успеху вследствие гидролиза их; в р-ре существует равновесие  $\text{IrF}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{IrF}_5\text{OH}^{2-} + \text{H}^+ + \text{F}^-$ . И. Рысс

60430. Синтез бромопентаминноосми-галогенидов. Уотт, Васка (The synthesis of bromopentammineosmium (III) halides. Watt George W., Vaska Lauri), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 4, 304—307 (англ.)

Соединения, содержащие катион  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$  (R), синтезированы по известному методу (Dwyer F. P., Hogarth J. W., J. Roy. Soc. N. S. W., 1951, 84, 117; 1952, 85, 113). Выделены  $\text{RBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{RJ}_2$  (II) и  $\text{RBr}_2$  (III). В-во, описанное как  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{J}(\text{SO}_4)]$  (см. ссылку), по мнению авторов, представляет собой II. Магнитные моменты II и III равны соответственно 1,6 и 2,1  $\mu_B$ . Приведены данные дебаеграм I—III. И. Рысс

60431. Комплексы восьмивалентных осмия и рутения с трифторидом фосфора. Хэр, Робинсон (Comple-

xes of octavalent ruthenium and osmium with phosphorus trifluoride. Hair M. L., Robinson P. L.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 106—108 (англ.)

Черные  $(\text{MO}_4)_2 \cdot \text{PF}_3$ , где  $\text{M} = \text{Ru}$  (I) или  $\text{Os}$  (II), образуются медленной р-цией  $\text{MO}_4$  с  $\text{PF}_3$  (III) при  $-100^\circ$ . I и II присоединяют III, превращаясь в черные  $\text{MO}_4 \cdot \text{PF}_3$  (IV и V) при 20 и соответственно при  $60^\circ$ . Все соединения чрезвычайно гигроскопичны, и разлагаются при нагревании под атмосферным давлением не плавясь; р-рители, в которых они растворялись бы без разложения, неизвестны. Предполагено, что в этих комплексах Р является донором неподеленной электронной пары. Р-ры  $\text{MO}_4$  в  $\text{CCl}_4$  бурно реагируют с  $\text{PX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ), образуя  $\text{RuO}_2 \cdot \text{PX}_3$  и  $\text{OsO}_2 \cdot \text{PCl}_3$ ; эти в-ва не образуются прямым соединением  $\text{MO}_2$  с  $\text{PX}_3$ . Доказано отсутствие р-ций  $\text{MO}_4$  или  $\text{OsF}_6$  с  $\text{BF}_3$  (между  $-101$  и  $600^\circ$ ), между  $\text{OsO}_4$  и  $\text{PH}_3$  (ниже  $70^\circ$ ), между  $\text{PF}_3$  и  $\text{M}$  или  $\text{MO}_2$ . И. Рысс

60432. Летучий хлорид платины. Чатт, Данкансон, Шоу (A volatile chlorohydride of platinum. Chatt J., Duncanson L. A., Shaw B. L.), Proc. Chem. Soc., 1957, Dec., 343 (англ.)

Восстановлением  $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  (цис- или транс-) получен с хорошим выходом  $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{PtHCl}$  (I), т. пл.  $82^\circ$ , перегоняется без разложения при  $130^\circ/0,01$  мм, хорошо растворим в органич. р-рителях, бесцветный, диамагнитный. В ИК-спектре I найдены полосы  $2230 \text{ см}^{-1}$  ( $2195 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{CCl}_4$ ), отнесенная к вал. кол.  $\text{Pt} - \text{H}$  (смещается до  $1601 \text{ см}^{-1}$ , т. е. в  $\sqrt{2/2}$  раз при замене  $\text{H}$  на  $\text{D}$ ), и  $824 \text{ см}^{-1}$  (деф. кол.  $\text{Pt} - \text{H}$ ). I очень устойчив (только в  $\text{CCl}_4$  атом  $\text{H}$  медленно замещается на  $\text{Cl}$ ) и является мягким восстановителем. Группа  $\text{C}_2\text{H}_5$  в I может быть заменена на  $n\text{-C}_3\text{H}_7$  и на  $\text{CH}_3$  (с уменьшением устойчивости), но не на  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Аналогичное соединение получено с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}$ . В спектре ядерного магнитного резонанса I найден триплет атома  $\text{H}$ , связанного с  $\text{Pt}$  (обусловленный тремя изотопами  $\text{Pt}$ ), с очень большим хим. сдвигом  $+22 \cdot 10^{-6}$  (относительно  $\text{H}_2\text{O}$ ). Большой хим. сдвиг указывает на нахождение протона в области очень большой электронной плотности. Авторы предлагают для I структуру, в которой атом  $\text{Pt}$  образует три симметричные связи с атомами  $\text{P}$  и  $\text{Cl}$  в плоскости  $xy$ , а атом  $\text{H}$  погружен в облако  $d_{xy}$ -орбиты (как в  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ ). М. Дяткина

60433. Оксалатные и малонатные комплексы трехвалентных металлов. II. Устойчивость трис-оксалатных комплексов железа, хрома, алюминия и галлия. Датт, Сур (Oxalato- and Malonato-complexes of trivalent metals. II. Stabilities of tris-oxalato complexes of iron, chromium, aluminium, and gallium. Dutt Nihar Kumar, Sur Bimanes), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 293, № 3—4, 195—203 (англ.)

Из результатов опытов по потенциометрич. титрованию при  $32^\circ$  в  $1 \text{ M}$   $\text{KNO}_3$  вычислены ступенчатые константы диссоциации  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , равные  $7,586 \cdot 10^{-2}$  и  $2,089 \cdot 10^{-4}$ . Тем же методом определены константы нестойкости для р-ций  $\text{MO}_3^{3-} \rightleftharpoons \text{MOx}_2^- + \text{Ox}^{2-}$  ( $k_3$ ),  $\text{MOx}_2^- \rightleftharpoons \text{MOx}^+ + \text{Ox}^{2-}$  ( $k_2$ ),  $\text{MOx}^+ \rightleftharpoons \text{M}^{3+} + \text{Ox}^{2-}$  ( $k_1$ ), где  $\text{M} = \text{Al}$  (I),  $\text{Ga}$  (II),  $\text{Cr}$  (III) и  $\text{Fe}$  (IV), при  $32^\circ$ , в  $0,01 \text{ M}$   $\text{KNO}_3$ . Для I найдены  $k_3 = 2,08 \cdot 10^{-4}$  и  $k_2 k_1 = 10^{-6}$ ; для II—IV  $k_3$  соответственно равны  $2,85 \cdot 10^{-5}$ ,  $3,36 \cdot 10^{-6}$  и  $1,71 \cdot 10^{-5}$ . Сообщение I см. РЖХИМ, 1954, 17939.

И. Рысс

60434. О простых и комплексных фосфинах и полифосфинах тяжелых металлов. Шмиц-Дю-Мон, Нагель, Шаль (Über einfache und komplexe Schwermetallphosphine und Polyphosphine. Schmitz-Dumont O., Nagel F., Schaal W.), Angew. Chem., 1958, 70, № 4, 105 (нем.)

$[\text{M}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ , где  $\text{M} = \text{Cr}$  (I) или  $\text{Co}$  (II), реагируют с  $\text{KNH}_2$  в жидком  $\text{NH}_3$ , образуя аморфные высо-

кополимерные нерастворимые  $\text{M}(\text{NH}_2)_3$ . При р-ции I с  $\text{PH}_2\text{K}$  (III) образуются аммоноосновные соединения, содержащие  $\text{PH}_2$  и  $\text{NH}_2$ . Однако р-цией II, а также с  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3$ , с III получен темно-коричневый пириформный  $\text{Co}(\text{PH}_2)_3$  (IV). При  $0^\circ$  происходит спонтанная р-ция  $\text{IV} \rightarrow 1,5\text{H}_2 + \text{Co}(\text{PH})_3$  (V). Черный V рентгеноаморфен и высокополимерен; при  $560^\circ \text{ V}$  разлагается до кристаллич.  $\text{CoP}_{2,37}$ , возможно, являющегося смесью фосфидов. Р-цией II с избытком III получен коричневый рентгеноаморфный  $\text{KCo}_2(\text{PH}_2)_7$ . При р-ции III и  $\text{Ni}(\text{SCN})_2$  в жидком  $\text{NH}_3$  выпадает коричневый  $\text{Ni}(\text{PH}_2)_3$  (VI), разлагающийся при  $0^\circ$  с отщеплением  $\text{H}_2$  и  $\text{PH}_3$ ; VI растворяется в р-ре III в  $\text{NH}_3$ , образуя желто-коричневый р-р  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{PH}_2)_4]$ , не выделенного из р-ра вследствие спонтанного отщепления  $\text{H}_2$  и  $\text{PH}_3$ . И. Р.

60435. Устойчивость внутренних комплексов металлов с соединениями, родственными антралиловой кислоте. Янг, Сунт (The stability of metal chelates of compounds related to anthranilic acid. Young Allen, Sweet Thomas R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 800—803 (англ.)

Потенциометрически определены константы кислотной диссоциации при  $35^\circ$  в водно-диоксановом р-ре (1:1 по объему) антралиловой (I), N-метилантралиловой, (II), 2,2'-иминодибензойной (III), 2,2'-гидрадибензойной (IV), N,N'-метилендиантралиловой (V), N,N'-триметилендиантралиловой (VI), N,N'-этилендиантралиловой к-ты (VII), дигидрохлорида N-(2-аминоэтил)-антралиловой к-ты (VIII), гидрохлорида  $\alpha$ -амино-о-толуиловой к-ты (IX),  $\alpha$ -карбокси-о-анилиновой (X), N-(карбоксиметил)-антралиловой (XI) и N,N'-бис-(карбоксиметил)-антралиловой к-ты (XII). Величины  $pK_1$  равны соответственно 6,6; 6,68; 6,05; 5,99; 6,36; 6,45; 6,53,  $< 2$ ; 4,17; 4,05; 5,44 и 4,49; величины  $pK_2$  III—XII равны 7,02; 6,80; 6,82; 7,17; 7,18; 5,54; 10,16; 7,06; 6,96 и 5,30;  $pK_3$  VIII и XII равны 9,45 и 8,53. В тех же условиях определены логарифмы констант образования K комплексов I—XII с рядом металлов; значения  $\lg K$  комплексов I—XII (состава 1:1) с  $\text{Cu}$ : 5,0; 4,4; 8,0; 7,8; 7,4; 10,2; 8,1; 10,4; 7,6; 7,5; 9,6 и 14,3; с  $\text{Ni}$ : 3,2; 3,0; 5,4; 3,8; 3,8; 8,6; 5,4; 7,8; 5,2; 5,8; 6,8 и 13,0; с  $\text{Co}$ : 2,8; 3,0; 5,1; 3,8; 3,5; 6,4; 5,0; 6,0; 4,4; 5,8; 5,6 и 11,8; с  $\text{Zn}$  2,6; 3,3; 5,6; 4,6; 3,8; 6,1; 5,2; 5,4; 5,0; 6,8; 5,6 и 12,3; с  $\text{Cd}$ : 3,0; 3,3; 5,8; 4,7; 4,4; 6,0; 5,3; 3,5; 4,0; 6,4; 5,1 и 10,8. Значения  $\lg K$  комплексов состава 2:1 I, II, VIII, IX, XI с  $\text{Cu}$ : 4,2; 3,7; 4,9; 6,0 и 2,8; с  $\text{Ni}$ : 2,5; 2,6; 6,9; 4,1 и 4,1; с  $\text{Co}$ : 2,8; 2,6; 5,4; 4,2 и 3,0; с  $\text{Zn}$ : 3,2; 2,5; 4,4; 6,1 и 2,8; с  $\text{Cd}$ : 2,3; 2,7; 3,0; 3,6 и 2,7. Устойчивость комплексов 1:1 соответствует правилу Эрвинга — Вильямса ( $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$ ); для комплексов II, III, IV и V действителен ряд  $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co}$ , а для каждого из катионов III > IV > V > I. Обсуждена зависимость устойчивости комплексов от свойств ионов металлов и лигандов.

И. Рысс

60436. К вопросу о взаимосвязи между спектрами поглощения комплексных соединений и их прочностью. Толмачев В. Н., Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1957, 95, Тр. Хим. фак. и Н.-и. ин-та химии ХГУ, 18, 153—166

Дан обзор условий спектрофотометрич. определения металлов, закономерностей спектров поглощения комплексных соединений, а также влияния сольватационных эффектов на устойчивость комплексов в р-ре, часто приводящих к тому, что порядок изменения констант нестойкости K не совпадает с порядком изменения прочности связи металла (M) и лиганда (L). Для комплексов 2,1-нитрозоафтол-4-сульфоната натрия порядок изменения K следующий:  $\text{CoR}_3^{3-}$  (I) >  $\text{FeR}_3^{4-}$  (II) >  $\text{CuR}_3^{4-}$  (III) >  $\text{NiR}_3^{4-}$  (IV) (R — анион L), а порядок прочности I > III  $\approx$  IV > II совпадает с рядом изменения электроотрицательности



ионов М. Измерены спектры поглощения I—IV в видимой и УФ-областях и высказаны предположения о причинах аномального характера спектра II. Принято, что в исследованных комплексах связь М—L имеет ионный характер (используются внешние  $d$ -орбиты М); смещение полос поглощения L в красную сторону и рост интенсивности поглощения под действием иона М пропорциональны его ионизационному потенциалу и прочности комплекса. Исследованные комплексы являются переходным звеном от внутрикомплексных соединений к ацидокомплексам. Р-ции образования исследованных комплексов могут быть использованы для спектрофотометрич. определения указанных М.

И. Рысс

60437. Спектрофотометрическое определение формул и констант устойчивости комплексов. Ромэн, Кольте (Détermination spectrophotométrique des formules et des constantes de stabilité des complexes. Romain P., Collet J.-C., Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1957, 96, № 4, 157—171 (франц.))

Дан критич. обзор спектрофотометрич. методов определения ф-л и констант устойчивости К комплексов. Описаны основы нового общего метода, позволяющего быстро одновременно определять ф-лы и К комплексов. Библ. 22 назв.

И. Рысс

60438. О взаимодействии сульфида натрия с кремне-

земом. Авдеева Т. И., Лилеев И. С., Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 1958, № 2, 43—50

$\text{SiO}_2$  взаимодействует с  $\text{Na}_2\text{S}$  при 600—700° с образованием тиосиликатов состава  $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{SiO}_2$ . Установлено образование растворимого в воде  $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{SiO}_2$  и плохо растворимого в воде  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Резюме автора

60439 К. Избранные труды. Хлопин В. Г. Т. 2. Труды по неорганической и аналитической химии и по геохимии. Отв. ред. Гринберг А. А., Старик И. Е. М.—Л., АН СССР, 1957, 306 стр., илл. Библиогр. трудов В. Г. Хлопина, стр. 295—304, 18 р. 85 к.

60440 К. Синтезы неорганических веществ. Том 5. Ред. Мёллер (Inorganic syntheses. Vol. 5. Ed. Moeller Therald. New York, McGraw-Hill, 1957, XIV, 265 pp., ill., 46 sh. 6 d.) (англ.)

См. также: Элементы и простые в-ва 60084, 60093, 60099, 61584. Строение и св-ва молекул и кристаллов 59888, 59889, 59894, 59941, 59942, 59964—59972, 60124, 60125, 60130, 60133. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 60215, 60216. Комплексные соед. 59849, 59858, 59871, 59873, 59882, 59899, 59904, 59928, 59975, 60127, 60270, 60367, 61568. Системы: метал. 60173, 60175, 60176; солевые 60144, 60185—60187, 60190—60192, 60197. Синтез неорг. соед. 61507, 61509, 61511, 61513, 61518

## КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина

60441. Некоторые молекулярные полосы в видимой и инфракрасной областях спектра V Aql. Фудзита (Some molecular bands in the visual and infrared spectral regions of V Aql. Fujita Yoshio), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 19, Fasc. uniq., 297—300 (англ.)

Исследована вращательная структура некоторых мол. полос в области 5915—8900 Å спектра V Aql, полученного на обсерватории Мак-Дональд 19 июля 1943 г. Идентифицированы линии  $\text{C}_2$  ( $^3\text{P}$ — $^3\text{P}$ ,  $^1\text{P}_u$ — $^1\Sigma_g^+$ ) и CN ( $A^2\Pi_u$ — $X^2\Sigma^+$ ). V. Aquilae принадлежит к углеродным звездам наряду с RY Dra, V Hyd, V Cyg и WZ Cas.

А. Чемоданов

60442. Спектрофотометрическое изучение звезд Вольфа—Райе в красной и ближней инфракрасной области спектра. Андрилла (Étude spectrophotométrique des étoiles de Wolf—Rayet dans le rouge et le proche infrarouge. Andrillat Yvette. Ann. astrophys., 1957, Suppl. № 2, 66 pp., ill.) (франц.; рез. русск.)

Характеристические спектры звезд Вольфа—Райе пока не имеют удовлетворительного объяснения с точки зрения физ. процессов на этих звездах. До сих пор изучением охватывалась область спектра 3600—6000 Å, несколько звезд изучены в области 6500—8800. Автор исследовал спектры в области 6000—8500 Å. Обнаружено, что звезды WC и WN относятся к совершенно различным последовательностям, судя по спектру, цветовой температуре и абс. звездной величине. Найдены линии, являющиеся общими для звезд WC (HeII, HeI, CIV, CIII, CII, OVI, OV, OIV, OIII и OII) и для звезд WN (HeII, HeI, NV, NIV, NIII и NII). В углеродных звездах отмечены HeII, HeI, CIV, CIII, CII, OV, OIII, SiIV. Ядра планетарных туманностей углеродной последовательности WC содержат HeII, HeI, CIV, CIII, CII, OV, OIV и OIII, азотной последовательности WN—линии HeII, HeI, NV, NIV, NIII, NII ? , CIV, OV, OIV и OIII. Исследование интенсивности линий позволило уточнить классифи-

кацию Билса. Определяя избирательное поглощение в области 3900—4900 и 5900—8000 Å, автор нашел метод получения расстояний до звезд.

И. Астапович

60443. Изучение полос Свана молекулы  $\text{C}_2$  в спектре звезды R-типа HD 182040. Филиппс (A study of the Swan bands of the  $\text{C}_2$  molecule in the spectrum of the R-type star HD 182040. Phillips John G.), Astrophys. J., 1957, 125, № 1, 163—176 (англ.)

60444. Отождествление теллурических линий  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{17}$  в инфракрасном спектре Солнца. Бенедикт (Identification of  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  and  $\text{H}_2\text{O}^{17}$  telluric lines in the infrared solar spectrum. Benedict W. S.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. uniq., 41 (англ.)

Показано, что 14 теллурич. линий в чисто-вращательной полосе ( $420$ — $580 \text{ см}^{-1}$ ) и более 20 линий в крыльях 6  $\mu$ -полосы ( $1170$ — $1445$  и  $1800$ — $2053 \text{ см}^{-1}$ ) солнечного спектра, полученного в Юнгфрау-Йох (Швейцария), принадлежат  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ . Обнаружено также ~ 10 линий, соответствующих  $\text{H}_2\text{O}^{17}$ . Относительные интенсивности линий соответствуют обычному изотопному составу  $\text{H}_2\text{O}$ .

А. Чемоданов

60445. Отождествление теллурических линий  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{17}$  в инфракрасном спектре Солнца. Бенедикт (Identification of  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  and  $\text{H}_2\text{O}^{17}$  telluric lines in the infrared solar spectrum. Benedict W. S.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. uniq., 557—571 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (Benedict и др., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1952, 49, 91) идентифицировались линии  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{17}$  в длинноволновом теллурич. спектре (до 25  $\mu$ ). Проведено сравнение вычисленных и наблюдаемых экспериментально в спектре земной атмосферы над Юнгфрау-Йох (Швейцария) (литературные данные) изотопных чисто вращательных сдвигов  $\Delta\nu^{18} = \nu^{18} - \nu^{16} \text{ (см}^{-1}\text{)}$  в области  $\nu^{16}$  430—576  $\text{см}^{-1}$ . Наблюдаемые  $\Delta\nu^{17}$ , приведенные для наиболее интенсивных линий ( $S^{16} > 350$ , соответственно  $S^{17} > 0,13$ ), в ряде случаев ~  $1/2 \Delta\nu^{18}$  вычисленного.

Приведены также вычисленные и обнаруженные в солнечном спектре (*P*- и *R*-ветви) и в спектре, снятом в лаборатории, значения  $\Delta v^{18}$ , а также значения  $\Delta v^{17}$  в спектре Солнца для полосы  $H_2O$  6  $\mu$ . Интенсивности  $H_2O^{18}$  и  $H_2O^{17}$  в солнечном спектре приблизительно соответствуют нормальному изотопному составу (0,2%  $H_2O^{18}$  и 0,037%  $H_2O^{17}$ ). А. Чемоданов

**60446.** О соотношении спектров планетарных туманностей и их ядер типа Вольфа — Райе. Пелт (On the relation of the spectra of planetary nebulae and their Wolf-Rayet nuclei. Pelt A. van. Bull. Astron. Inst. Netherl., 1957, 13, № 477, pp. 285—292) (англ.)

В развитии прежних работ (РЖАстр, 1954, 1710) подробно описаны и исследованы спектры (линии O, N, C, He, H) 13 планетарных туманностей с ядрами-звездами типа Вольфа — Райе (NGC 6543, NGC 40, IC 418, NGC 6210, NGC 6572, BD 30, 3639, IC 1747, NGC 6905, IC 4776, NGC 6826, IC 5217, NGC 7026, NGC 6751). Показано, что совместное рассмотрение спектров ядер и самой туманности позволяет определить механизм возбуждения (электронный удар и рекомбинация, в одном случае флуоресценция). А. Чемоданов

**60447.** Пары воды в атмосфере планеты Марс. Дольфус (La vapeur d'eau dans l'atmosphère de la planète Mars. Dollfus A.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. univ., 165—168 (франц.)

Наличие воды на Марсе доказывалось следующими наблюдениями: ИК-спектр полярных шапок такой же, как у обычного льда; поляризация их света, измеренная при разных углах фазы, такая же, как для инея, образованного лабораторно в условиях низкого давления марсианской атмосферы и возгоняемого термически; кривая поляризации облаков Марса такая, как если бы они были скоплением ледяных кристаллов. При *t*-ре 30—40° и атмосферном давлении на уровне почвы Марса кол-во осадков воды составляет малую долю мм. Теллурич. полосы в спектре земной атмосферы соответствуют содержанию воды в воздухе и маскируют планетарные замеры. Содержание  $H_2O$  на Марсе соответствует земному на высоте 6500 м. Автор считает, что  $H_2O$  в атмосфере Марса периодически мигрирует от одного полюса к другому.

**60448.** Поверхностная ионизация серебра; серебро в метеоритах. Хесс, Маршалл, Юри (Surface ionization of silver; silver in meteorites. Hess David C., Marshall Royal R., Urey Harold C.), Science, 1957, 126, № 3286, 1291—1293 (англ.)

С помощью описанной методики выделения Ag и масс-спектрометрич. анализа исследован образец тролита из метеорита Xiquipilco (Toluca) и кусочек металла метеорита Canyon Diablo. Содержание Ag (в % соответственно):  $\leq 3 \cdot 10^{-4}$  и  $< 240^{-5}$ . Средняя величина отношения  $Ag^{107} : Ag^{109}$  в метеоритном Ag равна 1,067. Хим. атомный вес Ag, подсчитанный из полученных отношений, равен 107,870. Т. Дьяконова

**60449.** Содержание тория в каменных метеоритах. Бейт, Хэйзенга, Потрац (Thorium content of stone meteorites. Bate George L., Huizenga J. R., Potratz Herbert A.), Science, 1957, 126, № 3274, 612—614 (англ.)

Методом нейтронной активации по кол-ву  $Pa^{233}$  определялось содержание Th в метеоритах (хондритах, ахондритах и в оливинизе из палласита). Определения произведены разными исследователями и являются средними по меньшей мере из двух определений с точностью до 10%. Полученные результаты (в %): хондриты Beardsley  $4,3 \cdot 10^{-6}$ , Forest City  $4,0 \cdot 10^{-6}$ , Forest City  $4,7 \cdot 10^{-6}$ , Holbrook  $9,0 \cdot 10^{-6}$ , Modoc  $4,5 \cdot 10^{-6}$ ; ахондриты Johnstown  $5,5 \cdot 10^{-7}$ , Nuevo Laredo  $5,4 \cdot 10^{-5}$ ; оливиниз из палласита Brenham  $1,1 \cdot 10^{-6}$ . Описанный

метод дает более низкое содержание Th в метеоритах, чем другие методы, применявшиеся ранее. М. Дьяконова

**60450.** Время облучения метеоритов, определенное по содержанию  $He^3$  и T, образованных под действием космических лучей. Бегеман, Гейсс (Relation age of a meteorite from cosmic-ray produced  $He^3$  and H<sup>3</sup>. Begemann F., Geiss J. Hess D. C.), Phys. Rev., 1957, 107, № 2, 540—542 (англ.)

Измерено содержание T и  $He^3$  в метеорите, упавшем в графстве Нортон (штат Канзас) в 1948 г. Во время падения активность T в двух различных образцах составляла  $0,28 \pm 0,02$  и  $0,25 \pm 0,02$  распадов/г. мин. Содержание  $He^3$  соответственно  $(2,27 \pm 0,11)$  и  $(2,35 \pm 0,11) 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г (при нормальных *t*-ре и давлении). Проведенные эксперименты указывают на отсутствие заметных потерь  $He^3$ . Кол-во накопившегося  $He^3$  и скорость образования T позволяют определить кажущуюся продолжительность облучения метеорита космич. лучами, которая равна 420 и 480 млн. лет соответственно. С учетом поправки на непосредственную генерацию  $He^3$  по р-ции скапливания продолжительность оказывается равной 240 и 280 млн. лет. Возраст метеорита, определенный по содержанию радиогенного  $Ar^{40}$ , равен  $4400 \pm 640$  (470) млн. лет. Рассмотрены возможные объяснения разницы в значениях возраста. Резюме авторов

**60451.** Состав и строение атмосферы. Бейте (Composition and structure of the atmosphere. Bates D. R.), Planet Earth. London—New York—Paris—Los Angeles, Pergamon Press, 1957, 97—112 (англ.)

Описан состав атмосферы (A) и история изучения газов, входящих в ее состав. Исследования A по высоте показали, что кривая *t*-ры имеет минусовые значения (50—60°) в двух интервалах в стратосфере ~18 км и на высоте 100 км, в интервале между мезо- и термосферой; с высоты 150 км *t*-ра с высотой резко повышается. Отмечается, что на большой высоте происходит изменение состава воздуха вследствие радио-хим. р-ций под воздействием солнечных УФ-лучей и радиации. В частности, происходит образование озона. Дано описание теплового баланса при взаимодействии солнечной и отраженной земной радиации.

**60452.** Окисление  $SO_2$  в растворе и его роль в химии атмосферы. Юнге, Райан (Study of the  $SO_2$  oxidation in solution and its role in atmospheric chemistry. Junge Ch. E., Ryan T. G.), Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 1958, 84, № 359, 46—55 (англ.)

Исследован процесс окисления  $SO_2$  в насыщенной воздушно-сернистой смесью ( $P_{SO_2} \leq 300$  мм рт. ст.) в р-рах  $FeCl_2$  ( $10^{-3}$ — $10^2$  г/см<sup>3</sup> также с добавками HCl и лимонной к-ты),  $MnCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $CoCl_2$ , NaCl,  $NH_4OH$  ( $1$  г/см<sup>3</sup>),  $H_2O$  и в аэрозолях, при конц-ии  $NH_3$   $1$  г/мл. Точность нефелометрич. определения конц-ии  $SO_2$  в р-рах  $\geq 5$ —10%. Показано, что р-ция в р-ре нечувствительна к облучению дневным светом и идет только в присутствии катализатора. Устанавливающееся через 3 часа конечное значение конц-ии  $SO_4^{2-}$  пропорционально конц-ии  $SO_2$ . При pH  $\leq 2,2$  р-ция почти прекращается. Полученные результаты указывают на то, что образование  $SO_4^{2-}$  в каплях дождя, тумана и тумана, смешанного с дымом, связано в основном с наличием нейтрализующих катионов в них или следов  $NH_3$  в воздухе.

**60453.** Относительная атмосферная диффузия клубов дыма. Гиффорд (Relative atmospheric diffusion of smoke puffs. Gifford Frank, Jr.), J. Meteorol., 1957, 14, № 5, 410—414 (англ.)

На основании анализа эксперим. данных ряда авторов показано, что распространение дымовых клубов



подчиняется законам относительной диффузии (Brier G. W., J. Meteorol., 1950, 7, 283—290; Batchelor G. K., Australas. J. Sci. Res., 1949, 2, 437—450; Proc. Cambridge Philos. Soc., 1952, 48, 345—362), а не диффузии из фиксированного центра (Taylor G. I., Proc. London Math. Soc., 1920, 20, 196—212). В согласии с теорией средняя площадь рассеивания пропорциональна кубу времени. Обсуждаются причины отклонений от этого закона.

А. Чегодамов  
60454. Уменьшение концентрации радиоуглерода в атмосфере за счет двуокиси углерода ископаемого топлива и среднее время существования двуокиси углерода в атмосфере. Фергуссон (Reduction of atmospheric radiocarbon concentration by fossil fuel carbon dioxide and the mean life of carbon dioxide in the atmosphere. Fergusson G. J., Proc. Roy. Soc., 1958, A243, № 1235, 561—574 (англ.).

На основании измерения концентрации  $C^{14}$  в срезах стволов четырех деревьев из Америки и Новой Зеландии установлено, что уд. активность атмосферного  $C^{14}$  уменьшилась на  $2,03 \pm 0,15\%$  за период с 1860 по 1954 г. Разность этих величин для северного и южного полушарий в настоящее время  $< 0,50\%$ . На основании полученных данных и проведенного расчета сделан вывод, что среднее время существования  $CO_2$  в атмосфере до перехода в иной резервуар должно быть  $< 7$  лет и, вероятно, равно  $\sim 2$  годам. Среднее время перехода из одного полушария в другое  $< 2$  лет.

Р. Хмельницкий  
60455. Происхождение, возраст и возможное дальнейшее развитие Земли. Кёйпер (Origin, age, and possible ultimate fate of the earth. Kuiper Gerard P., Planet Earth. London—New York—Paris—Los Angeles, Pergamon Press, 1957, 12—30 (англ.).

60456. Некоторые вопросы перевода терминологии немецкой научной геологической литературы на русский язык. Кенне Ф. Л., Наук. зап. Київск. ун-т, 1957, 16, № 14, 11—18

60457. Геохимические поиски. Бьянкини, Сальвадори (La prospezione geochimica. Bianchini A., Salvadori L.), Ind. mineraria, 1957, 8, № 10, 665—685 (итал.).

Обзорная статья с примерами особенностей поисков на U, V, Se и Nb. Н. Халатова

60458. О методике количественно-минералогического анализа шлихов. Кухаренко А. А., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 215, 157—179

Дано систематич. изложение методики количественно-минералогич. анализа шлихов и математич. обработка результатов измерения. Освещены некоторые вопросы спец. шлиховых исследований. И. Задорожний

60459. Некоторые новые аналитические работы по геохронологии в Харуэлле. Уэбстер, Морган, Смейл (Some recent Harwell analytical work on geochronology. Webster R. K., Morgan J. W., Smales A. A.), Trans. Amer. Geophys. Union, 1957, 38, № 4, 543—546 (англ.).

Определен возраст двух метеоритов (хондрит Forest City) (I) и ахондрит Johnstown (II)) и четырех лепидолитов (из Родезии (III), Калифорнии (IV) и Танганьики (V) и (VI)). Среднее содержание Rb и Sr по методу изотопного разбавления (в %, соответственно): I (4 образца)  $2,90 \cdot 10^{-4}$  и  $1,02 \cdot 10^{-3}$ ; II (3 образца)  $1,05 \cdot 10^{-5}$  и  $2,07 \cdot 10^{-4}$ ; III (2 образца)  $3,30 \cdot 10^{-2}$  и  $4,4 \cdot 10^{-2}$ ; IV (2 образца)  $1,72 \cdot 10^{-4}$  и  $6,95 \cdot 10^{-4}$ ; V (4 образца)  $1,15 \cdot 10^{-2}$  и  $1,18 \cdot 10^{-2}$ ; VI (2 образца)  $2,36 \cdot 10^{-2}$  и  $2,39 \cdot 10^{-2}$ . Полученные данные подтверждают выполненные другими авторами определения методом нейтронной активации. По величине периода полураспада  $Rb^{87}$   $5 \cdot 10^{10}$  лет, с использованием метода расчета Шумахера, оценен возраст I и II  $4,64 \pm$

$\pm 0,44$  млрд. лет. Возраст лепидолитов: III 2,6, IV 0,102, V 2,58, VI 2,53 млрд. лет. Приведено также краткое сообщение о методике прямого определения Pb в монаците на полярографе с прямоугольными импульсами (величина образца 10 мг, точность 2—3%, чувствительность 0,2%, время 2 часа). С помощью данного метода проанализировано 5 образцов монацитов, содержащих 5,24—10,38%  $ThO_2$  и 0,17—0,38%  $U_3O_8$  (источники не указаны). Содержание Pb 0,19—0,25%. Полученные данные сопоставлены с результатами хим. и обычного полярографич. анализ.

Р. Хмельницкий  
60460. Изотопный состав свинца как один из возможных геохимических поисково-оценочных признаков. Тугаринов А. И. В сб.: Геохим. поиски руд. месторожд. в СССР. М., Гостеолиздат, 1957, 79—98. Приведены результаты исследования изотопного состава 30 галенитов из месторождений Средней Азии, в том числе 10 относящихся к детально изученному Гава-Сумсарскому р-ну, а также 3 образца из Украины. Средние величины отношений  $Pb^{206} : Pb^{204}$ ,  $Pb^{207} : Pb^{204}$ ,  $Pb^{208} : Pb^{204}$  соответственно: пластовые месторождения девона и нижнего карбона 17,52; 15,31; 37,74; варисские месторождения 18,52; 15,93; 38,75; меловые месторождения 19,15; 16,17; 38,79; неогеновые месторождения (1 образец) 18,19; 15,66; 38,31; варисские рудопроявления Украины 18,48; 15,92; 39,22. На основании новых и старых экспериментов автора и литературных данных сделан вывод, что исследования изотопного состава Pb не могут рассматриваться как поисковый геохим. метод, но они дают ряд косвенных дополнительных указаний о перспективности изучаемых месторождений и рудопроявлений. При помощи изотопного анализа Pb древних докембрийских месторождений можно приблизительно определить абс. возраст оруденения. Если при этом установлено, что образование месторождения относится к одной из эпох, отличавшихся особенно интенсивным рудообразованием (200—250, 600—700 или 1900—2000 млн. лет назад), то это можно рассматривать как благоприятный признак при оценке рудного р-на в целом. Сопоставление достаточно большого числа изотопных анализов Pb различных месторождений одной рудной провинции позволяет выделить главную эпоху рудообразования, с которой связаны наиболее крупные месторождения р-на, характеризующиеся вполне определенным изотопным составом Pb, выступающим в роли критерия перспективности месторождений.

Р. Хмельницкий  
60461. Распределение радиоактивности в породах и минералах и влияние выветривания на определение урана. Гамильтон (Distribution of radioactivity in rocks and minerals, and the effect of weathering on determinations of uranium. Hamilton E.), Nature, 1958, 181, № 4610, 697—698 (англ.).

На основании литературных данных и более ранних работ автора сделан вывод, что график, рассмотрение зависимости содержания U—α-радиоактивности может указать, является ли отношение U:Th постоянным и в какой степени влияет выветривание на данное отношение. Радиоактивность большинства минералов, составляющих породы, в основном постоянна. Выветривание может привести к потере  $\sim 50\%$  радиоактивности и иногда к потере до 50% U. Такие редкие акцессорные минералы, как уранинит и торит, встречаются гораздо чаще, чем их обнаруживают. Наличие подобных минералов мешает определению радиоактивности с помощью выпечивания.

Р. Х  
60462. Является ли определение возраста с помощью  $C^{14}$ -метода надежным? Мюнних (Ist die Altersbestimmung nach der  $C^{14}$ -Methode zuverlässig? Münnich K. O.), Umschau, 1958, 58, № 4, 109—111 (нем.).

На основании литературных данных рассмотрены основные источники ошибок, область применения и ограничения метода.

Р. Хмельницкий  
60463. Геохимия бериллия. Беус А. А. (Geochimia beriliului. Beus A. A.), An. Rom.-Sov. Ser. geol.-geogr., 1958, 12, № 1, 44—63 (рум.).  
Перевод. См. РЖХим, 1958, 7427.

60464. К геохимии скандия. Борисенко Л. Ф., Тр. Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редк. элементов АН СССР, 1957, вып. 1, 14—22.

На геохим. поведение Sc в земной коре оказывает решающее влияние его хим. сходство с TR, что объясняет присутствие Sc в минералах TR, преимущественно иттриевой подгруппы, а также близость  $R_i$  Sc к  $R_i$  Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>, которая обуславливает его рассеяние в Fe-Mg-силикатах и накопление в ультраосновных и основных породах. Автор исследовал распределение Sc в минералах безымянного вольфрамитового месторождения, представленного тремя типами грейзенов: слюдяно-кварцевым, топазо-кварцевым и слюдяно-бериллиевым, — а также пегматитами, играющими подчиненную роль. Sc определялся спектрально в вольфрамитах (118), бериллах (45) и слюдах (52) по методу жестких стандартов (точность 5—10%) и визуально (точность 15%). Среднее содержание Sc (в %) по всем четырем типам рудных тел: в вольфрамитах 5·10<sup>-2</sup>, бериллах 2,5·10<sup>-2</sup>, слюдах 1,2·10<sup>-2</sup>, максим. значения соответственно 1,6·10<sup>-1</sup>, 7·10<sup>-2</sup>, 5·10<sup>-2</sup>. Отмечено, что высокотемпературные вольфрамиты богаче Sc, чем низкотемпературные. Подчеркивается геохим. особенность Sc накапливаться на последних этапах кристаллизации в нескольких минералах.

Ю. Балашов  
60465. К вопросу о типах месторождений титановых руд и о закономерностях их размещения. Малышев И. И. (Contribuție la problema tipurilor de zăcăminte de minereuri de titan și a igilor răspîndirii lor. Malișev I. I.), An. Rom.-Sov. Ser. geol.-geogr., 1958, 12, № 1, 39—43 (рум.).  
Перевод. См. РЖХим, 1957, 51029.

60466. Стеллерит из месторождения Савинское № 5 Восточного Забайкалья. Талдыкина К. С., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1958, 87, № 1, 106—108.

В названном полиметаллич. месторождении во вмещающих диоритах и кварцево-графитовых сланцах обнаружены цеолито-кальцитовые жилы. Цеолит представлен стеллеритом. Ассоциирующие минералы, кроме кальцита: хлорит, пирит, кварц. Зеленоватая окраска стеллерита обусловлена присутствием мельчайших включений хлорита. Хим. состав по двум анализам (в %): SiO<sub>2</sub> 57,48, 57,70; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15,13; 15,03; CaO 8,75; 8,85; H<sub>2</sub>O 18,83; 18,85; сумма 100,49; 100,43; спектральный анализ дополнительно открыл Fe и Na 0,1, Mg, Mn, Sr 0,03, Ga 0,003%. Произведены кристаллоопт. и гониометрич. измерения. Предполагается, что стеллерит образовался в одной из последних стадий формирования месторождений, в ходе гидротермального процесса.

Г. Воробьев  
60467. Бонаттит — новый минерал как продукт изменения на месторождении Капо-Каламита (о. Эльба). Гаравелли (Bonattite: un nuovo minerale di alterazione del giacimento elbano di Capo Calamita. Garavelli Carlo L.), Rend. Soc. mineral. ital., 1957, 13, 269 (итал.).

Минерал обнаружен среди вторичных продуктов месторождения, в равновесии с сильно концентрированными р-рами свободной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ф-ла CuSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O. Хим. анализ дал соответствующие значения для смеси 15% пентагидрата и 85% тригидрата. Незначительные кол-ва Fe и Mg замещают Cu. Сингония моноклиная. Ясно выраженные кристаллы не установлены. Показатели преломления:  $N_g = 1,618$ ,  $N_m = 1,577$ ,  $N_p =$

$= 1,554$ . Константы решетки:  $a:b:c = 0,432:1:0,553$ ;  $\beta = 96^\circ 25'$ .

Н. Халатова  
60468. Долоресит, новый ванадий-окисный минерал из плато Колорадо. Стерн, Стифф, Эванс, Шервуд (Doloresite, a new vanadium oxide mineral from the Colorado Plateau. Stern T. W., Stieff L. R., Evans H. T., Jr, Sherwood A. M.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 9-10, 587—593 (англ.).

Минерал обнаружен в 11 рудниках плато Колорадо в виде рассеянных выделений в слабо окисленных V-рудах; обычно смешан с другими окисными минералами, особенно с парамонтозитом. В проходящем свете красновато-коричневый до желто-красного. Оптич. свойства детально не изучены. Средний показатель преломления  $\sim 1,90$ . Сингония моноклиная,  $C2/m, a_0$  19,64,  $b_0$  2,99,  $c$  4,83 Å,  $\beta = 103,55'$ . Уд. в. 3,27—3,33 (вычислено 3,41). Приведены результаты рентгеноструктурного анализа. Хим. состав 2 образцов (в %): V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 68,53; 78,00; V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,30; 1,89; FeO 3,53; 3,83; SiO<sub>2</sub> 2,04; 0,30; MgO 1,12; 3,98; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,46; 1,33; UO<sub>2</sub> 1,34; —; UO<sub>3</sub> 3,47; 3,88; As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,73; 0,30; H<sub>2</sub>O 0,48; 0,37; H<sub>2</sub>O + 4,72; 6,33; Pb 0,08; 0,07; сумма 98,80; 100,28. Ф-ла H<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>16</sub> или 3V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. Минерал получил название от реки Долорес, протекающей по плато.

Р. Хмельницкий  
60469. Новые данные и новые определения. Гиймен, Перменжа (Nouvelles données.— Nouvelles définitions. Guillemin C., Permingeat F.), Bull. Soc. franç. mineral. et cristallogr., 1957, 80, № 4—6, 225—228 (франц.).

Краткий обзор новых данных о минералах по литературе 1956—1957 гг.

Г. Воробьев  
60470. Термические исследования некоторых урановых минералов. Амбарцумян Ц. Л. В сб.: Вопр. геол. урана. М., Атомиздат, 1957, 86—125.

Получены эталонные кривые нагревания и кривые дегидратации, с попутным определением других физ. хим. свойств (кристаллоопт., рентгеноструктурный, люминесцентный и хим. анализы), минералов 6-валентного U: прёкингерита (Na<sub>2</sub>O 3,04, CaO 19,10, UO<sub>3</sub> 31,96, SO<sub>3</sub> 9,20, CO<sub>2</sub> 14,60, F 1,91, H<sub>2</sub>O 19,90, сумма 99,71), уранопилита (UO<sub>3</sub> 72,69, SO<sub>3</sub> 4,10, H<sub>2</sub>O 23,10, сумма 99,89), отенита (UO<sub>3</sub> 62,39, CaO 6,85, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,40, MgO 0,11, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15,45, H<sub>2</sub>O 14,80, сумма 99,70), метаторбернита (UO<sub>3</sub> 64,05, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 14,03, CuO 8,08, H<sub>2</sub>O 43,10, п. п. п. (1000°) 0,03, сумма 99,29), уранопирита (BaO 12,5, UO<sub>3</sub> 57,2, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 13,8, H<sub>2</sub>O 13,5, сумма 97,0), баетита (MgO 0,5, CaO 0,3, BaO 0,9, FeO 7,08, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,32, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 14,82, SiO<sub>2</sub> 1,30, UO<sub>3</sub> 60,01, H<sub>2</sub>O 13,00, сумма 100,23), метатейнерита (UO<sub>3</sub> 56,7, CuO 7,3, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20,9, H<sub>2</sub>O 14,8, сумма 99,7), тьямунита (CaO 7,36, UO<sub>3</sub> 59,83, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 18,71, H<sub>2</sub>O 14,90, сумма 100,80), уранофана (SiO<sub>2</sub> 13,80, CaO 6,31, UO<sub>3</sub> 66,10, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,32, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,06, H<sub>2</sub>O 12,80, сумма 99,39) и β-уранотила (SiO<sub>2</sub> 14,80, CaO 7,90, UO<sub>3</sub> 64,77, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,40, MgO 0,20, H<sub>2</sub>O 11,92, сумма 99,69). Дегидратация большинства исследованных минералов происходит в интервале 100—300°. Сульфаты, арсенаты и карбонаты U с отсутствием нелетучих катионов, кроме UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, разлагаются при 600—900°. Фосфаты в интервале 600—1000° переходят в пирофосфаты, устойчивые вплоть до т-ры плавления. До 1000° устойчивы также ванадаты. Силикаты UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> обезвоживаются при 500—600° и затем разлагаются. Плавление почти всех минералов сопровождается их разложением и выделением U в виде окислов. Способность минералов к люминесценции теряется обычно при 100—350° (дегидратация и разрушение кристаллич. решетки). Исключением является уранопирит, люминесцирующий после нагревания до 1000°.

А. Чемоданов  
60471. К вопросу о современном состоянии проблемы синтеза слюды за рубежом. Дибров В. Е., Тр.



Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 1, 197—208

60472. О рентгенометрическом анализе минералов, термическом превращении кристобалита и тридимита и составе кремнистых пород. Флёрке (Über die Röntgen-Mineralanalyse und die thermische Ausdehnung von Cristobalit und Tridymit und über die Zusammensetzung von Silikamassen. Flörke O. W.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, 34, № 11, 344—353. Diskuss., 353 (нем.)

Кристаллические решетки тридимита (Т) и кристобалита (К) могут быть неупорядоченными, отчего свойства этих модификаций колеблются в широких пределах. Автор на примерах показывает, как сильно искажает неупорядоченность решетки картину результатов колич. рентгенометрич. анализа. Также неодинаково протекает термич. диссоциация у К и Т разной степени упорядоченности. Структурно хорошо упорядоченный К превращается при 260—270°, плохо упорядоченный — при более низкой т-ре. Т, отчасти хорошо упорядоченный, превращается при 120, 160 и 250°. Гистерезис, т-ра превращения и интервал превращения также являются мерой неупорядоченности. Автор предлагает простой исправленный метод определения результатов колич. рентгеновского анализа К и Т с учетом степени неупорядоченности кристаллич. решетки, которая прежде определялась только dilatометром и дифференциальным термич. анализом. Этот метод позволяет делать надежные выводы о составе кремнистых пород. В. Юдина

60473. Влияние количества хрома в пиропе на высоту максимумов кривых спектрального поглощения. Гневущев М. А., Гомон Г. О., Черненко А. И., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1958, 87, № 1, 85—89

С помощью хим. (Cr), спектрографич. (Cr, Ti, Mn) и спектрофотометрич. исследований пиропов из кимберлитов зап. Якутии установлена линейная зависимость между содержанием Cr в красных и фиолетовых частях спектра и высотой максимума поглощения при  $\lambda$  420 и 570 м. С увеличением густоты окраски содержание Cr изменяется в пределах (в %): оранжевая 0,39, красная 0,87, красновато-фиолетовая 2,00, фиолетовая 2,7, темно-фиолетовая 2,75. Предложенный метод определения содержания Cr полезен, по мнению авторов, при изучении шпихов с большим кол-вом граната, а также при сравнительном изучении особенностей минер. состава различных кимберлитовых трубок. А. Чемоданов

60474. Редкоземельные элементы в иттротунгстите. Батлер (Rare earths in yttritungstite. Butler J. R.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 3, 190—194 (англ.)

Исследован иттротунгстит из Крамат-Пулаи (Перак, Малайя). Результаты спектрального анализа  $\Sigma$ TR, выполненной хим. методом (в %):  $Y_2O_3$  45,5,  $La_2O_3$  1,25,  $CeO_2$  9,55,  $Pr_6O_{11}$  1,49,  $Nd_2O_3$  10,3,  $Sm_2O_3$  3,37,  $Gd_2O_3$  5,62,  $Tb_2O_3$  1,05,  $Dy_2O_3$  6,10,  $Er_2O_3$  5,07,  $Tu_2O_3$  0,62,  $Yb_2O_3$  5,24,  $Lu_2O_3$  0,59, сумма 95,75. Отмечена тесная связь Y и  $\Sigma$ La с преобладанием четных лантанидов над нечетными и большей конц-ией тяжелых  $\Sigma$ La. Отношение Ce : La = 7,2 значительно выше, чем в других TR-минералах. Sc и Eu отсутствуют.

И. Липова

60475. Исправление к статье: Романова Е. М. «О структуре бертьерита с месторождения Зопхит». Зап. Всес. минералог. о-ва, 1958, 87, № 1, 128  
К РЖХим, 1958, 17358. Г. Воробьев

60476. Микроэлементы некоторых швейцарских офиолитов, радиоляритов и мергелей. Грунау, Хюги (Spurenelemente einiger schweizerischer

Ophiolithe, Radiolarite und Mergel. Grunau H. R., Hügi Th.), Experientia, 1957, 13, № 9, 347—349 (нем.; реф. англ.)

Произведен полуколич. спектральный анализ 24 образцов серпентинитов, перидотитов, спилитов, радиоляритов и мергелей с целью выяснения природы окраски. Отмечены существенные различия в составе микроэлементов у серпентинитов и перидотитов, с одной стороны, и спилитов — с другой; для первых более характерен Ni, для вторых — Ti. Присутствие Cr связывается с пироксенами, Cu — с халькопиритом (микроскопически не обнаружен), Ti — с титанитом, рутилом, ильменитом, анатазом и лейкоксеном. В радиоляритах содержание Cr, Mn, Ti и некоторых других элементов изменяется территориально; в связи с этим выделяются следующие радиоляритовые области: 1) восточно-альпийская (относительное обогащение Cr и Ti), 2) южно-альпийская (без Cr и обеднение Ti), 3) Симмен-Декке (относительное обогащение Cu, Pb и Sr). В мергелях изменяется содержание Cr, Cu, Ni и V при постоянном содержании Mn и Ti. На основании полученных данных зеленая окраска верхнеюрских радиоляритов объясняется присутствием включений офиолитового состава, источником которых является доприасовая кристаллич. область или юрские офиолиты Симмен-Декке, ныне полностью размытые.

Г. Воробьев

60477. Вулканические туфы из скважины на северной окраине с. Ходорова, Дрогобычская область. Бобровник (Вулканічні туфи із свердловини північної частини околиць с. Ходорова, Дрогобицької області. Бобровник Д. Н.), Геологічний ж., 1957, 17, № 4, 70—75 (укр.)

Описаны прослойки туфов в толще слоистых мергелей сарматско-тортонского возраста. Кроме нераскристаллизованного стекла, туфы содержат: плагиоклаз, ильменит, биотит, циркон, апатит, барит, пирит, роговую обманку и диопсид. Хим. состав (по 2 анализам, в %):  $SiO_2$  56,74; 59,30,  $TiO_2$  0,44; 0,23,  $Al_2O_3$  20,30; 15,41,  $Fe_2O_3$  0,12; 2,05, FeO 1,24; 1,55, MnO сл.; не обнаружен, MgO 0,94; 1,28, CaO 5,20; 1,72,  $K_2O$  0,63; 1,85,  $Na_2O$  2,12; 2,13,  $H_2O$  — 7,36; 6,46,  $H_2O^+$  4,78; 8,48,  $SO_3$  0,70; не определен, сумма 100,58; 100,46. Предполагается, что материал вулканич. туфа принесли ветром из района Карпат.

Г. Воробьев

60478. Позднемезозойские интрузии Центрального Сихотэ-Алиня и связь с ними оруденения. Изох Э. П., Колмак Л. М., Наговская Г. И., Русс В. В., Тр. Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, 21, 247

Приведено геолого-петрографич. описание отдельных массивов и редкометалльно-полиметаллич. рудопроявлений с 76 хим. и 54 полуколич. спектральными анализами гранитов, гранит-порфиров, кварцевых порфиров, граносиенитов, гранодиоритов, монзонито-сиенитов, монзонито-гранодиоритов, монзонитов, диоритов, кварцевых диоритов, диоритовых и других порфиров, пироксенитов, габбро, диабазов, тоналитов, спесартитов, грейзенов, песчано-глинистых и гидротермально измененных пород различного состава. Приведены также спектральные анализы минералов: 173 биотитов различного генезиса, 24 мусковитов, 15 роговых обманок, 22 турмалинов, 7 актинолитов, 32 хлоритов, 6 галенитов, 12 сфалеритов и 37 касситеритов. Установлена связь кварцево-касситеритовых, силикатно-касситеритовых (турмалиновых, хлоритовых) и сульфидно-касситеритовых месторождений с позднемезозойскими интрузиями гранитов и калиевых гранитов. Определенный абс. возраст по Ag-методу 15 типов пород (монзониты, монзонито-сиениты, монзонито-гранодиориты, гранодиорит-порфиры, граниты, порфиры и тоналиты) в большинстве случаев согласуется с геологич. представлениями. Г. Воробьев

60479. Кварцево-оливиновый дацит с острова Кунашир [Курильские острова]. Мархинин Е. К., Бюл. Вулканол. ст. АН СССР, 1957, № 26, 101—107.

На вершине вулкана Менделеева (Южная часть о. Кунашир) наблюдается экструзивный купол, сложенный порфировидным кварцево-оливиновым дацитом. Вкрапленники составляют до 50% породы и представлены микролитами платиноклаза, гранулами кварца, пироксена и оливина. Основная масса породы гиалопилитовой структуры состоит из вулканич. стекла с мелкими зернами тех же минералов, что встречаются во вкрапленниках. Хим. состав породы (в %):  $\text{SiO}_2$  61,80,  $\text{TiO}_2$  0,25,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20,29,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,43,  $\text{FeO}$  4,12,  $\text{MnO}$  0,12,  $\text{MgO}$  1,89,  $\text{CaO}$  5,96,  $\text{Na}_2\text{O}$  3,18,  $\text{K}_2\text{O}$  0,61,  $\text{H}_2\text{O}$  0,40, сумма 100,20. Совместное присутствие в породе вкрапленников кварца и оливина говорит о нарушении нормального хода кристаллизации магмы, причем их сохранность в значительной мере обусловлена образованием вокруг них реакционных каемок.

В. Кудряшова

60480. Интрузивные породы юго-восточного Приморья и связь с ними оруденения. Шипулин Ф. К., Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 8, 282.

Произведено геологич. и петрографич. изучение докембрийских магматич. и метаморфич. пород, палеозойских осадочных пород и гранитоидов, верхнемезозойских гранитоидов, верхнемеловых — третичных магматич. пород, различных малых интрузий и молодых эффузивов. Выполнено 75 хим. и 200 качеств. спектральных анализов гранитов, аплитов, фельзитов, гранодиоритов, диоритов, габбро, амфиболитов, кварцевых порфиров, порфиритов, спессартитов, лампрофиров, лапаритов, обсидианов, грейзенов, пегматитов, кварцевых жил, роговиков, глинистых сланцев, метаморфич. сланцев и песчаников, а также хим. анализ 1 фаялита и спектральные анализы 6 гранатов, 3 цирконов и 2 ортитов. Отмечена приуроченность к докембрийским диоритам и габброидам — Ni, Co, Cr и Zn, палеозойским осадочным породам — Ni, Co и Cr, верхнепалеозойским гранитам — Ni и Cr, III фазе третичных гранитоидов — Ni, Co, Cr и Zn, нижечетвертичным основным эффузивам — Ni и Co.

Г. Воробьев

60481. Джугджурский анортзитовый массив. Лебедев А. П., Павлов Н. В., Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 15, 84.

Описаны геология и петрография анортзитовой интрузии и вмещающих метаморфич. пород с подчиненными древними гранитоидами, в ю.-з. части Джугджурского хребта (берег Охотского моря). Массив включает следующие разновидности: лабрадориты, анортзиты, пегматоидные анортзиты, габбро-норитовую серию, пироксениты и жильную фацию (лампрофиды, микродиориты, микрогаббро, габбродиориты, порфириты, кварцевые порфиры, гранит-порфиры, кварцевые жилы). Произведено 10 хим. анализов гранодиоритов, анортзитов, норитов, габбро-норитов и пироксенитов (вебстеритов). Пределы состава интрузии (в %):  $\text{SiO}_2$  41,82—53,70,  $\text{TiO}_2$  следы — 0,71,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,18—30,90,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,26—9,67,  $\text{FeO}$  0,30—16,57, Mn следы — 0,36,  $\text{MgO}$  0,29—13,30,  $\text{CaO}$  8,69—14,82,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,20—4,00,  $\text{K}_2\text{O}$  0,10—1,92,  $\text{H}_2\text{O}^+$  до 0,95. Порядок выделения минералов: лабрадор, моноклинный пироксен, ромбич. пироксен, ильменит, магнетит, апатит, сульфиды. Предполагается, что анортзитовый расплав образовался при ассимиляции кислой магмой большого кол-ва известково-глинистого материала на больших глубинах.

Г. Воробьев

60482. Кварцевый диоритовый порфир из Рейвиза в Высоком Есенике. Штельцель (Křemenný diorit-

ový porfyr) od Rejvízu ve Vysokém Ješeniku. Stelcl Jindřich, Časop. mineral. a geol., 1957, 2, № 3, 341—348 (чешск.; рез. нем.).

Приведена краткая геолого-петрографич. характеристика. Выполнен 1 хим. анализ.

Г. Воробьев

60483. Генезис и связь гранитоидных интрузий с суперкрупной серией кристаллических пород Сухой и Малый Магуры. Иванов (Genéza a vztah granitoidných intrúzií k superkrustálnym sériám kryštalinika Suchého a Malej Magury. Ivanov Miroslav, Geol. práce. SAV, 1957, № 47, 85—116 (словацк.; рез. русск., нем.).

На основании геологич., петрографич. и петрохим. изучения названных пород автор считает, что они образовались в результате многофазной интрузии. Сначала возникли олигоклаз-биотитовые гранодиориты как результат гранитизации и анатексиса глубоко залегающих герцинских отложений, потом — более лейкократовые гранодиориты так называемого магурского типа с аплитовидными дифференциатами. Вмещающие кристаллич. породы — биотитовые парагнейсы и амфиболиты — в результате интрузии были подвергнуты метаморфизму инъекционного и приконтактного типов (анатексис с образованием магматизированных парагнейсов, метасоматич. гранитизация с образованием гранитизированных парагнейсов и т. д.). Произведено 10 хим. анализов и 71 спектральной полуколич. анализ названных пород, фиксирующих все стадии метаморфизма.

Г. Воробьев

60484. Размеры и распределение цирконов в некоторых гранитных породах магматического происхождения. Ларсен, Полдерварт (Measurement and distribution of zircons in some granitic rocks of magmatic origin. Larsen Leonard H., Poldervaart Arie, Mineral. Mag., 1957, 31, № 238, 544—564 (англ.).

Изучалась морфология 200 кристаллов циркона из концентратов интрузивных пород нормального ряда (батолит Балд, Орегон). Результаты измерений отражены в диаграмме. Микроскопич. исследования показали, что циркон кристаллизуется раньше всех породообразующих минералов в течение короткого интервала. По форме кристаллов в центральной фации батолита (тоналит) и в краевой (гранодиорит) он одинаков. В мелких телах гранодиорита и кварцевого монзонита, рвущих батолит, он имеет другие формы. Если морфология циркона отражает физ.-хим. условия формирования интрузии, то батолит представляет собой единый интрузив, а более поздние мелкие тела сформировались из магмы, не связанной с главным батолитом.

И. Ликова

60485. О ксенолитах полевых шпатов и полевошпатовых пород в продуктах третичного вулканизма области Обервезер-Фульда. Шварцман (Über die Feldspat- und Feldspatge-steinsfremdlinge in den Tertiärvulkanen des Oberweser-Fulda-Gebietes. Schwarzmänn Sigrid. Abhandl. Akad. Wiss. Göttingen Math.-phys. Kl., 1957, № 25, 169 S., ill.) (нем.).

Описаны полевошпатсодержащие ксенолиты в базальте. На контакте их отмечено появление реакционных кайм и обезвоживание OH-содержащих минералов (слюды). Состав ксенолитов и продуктов выброса дает представление о строении фундамента герцинской геосинклинали.

В. Юдин

60486. Изучение распределения радиоактивности свинца в кристалле циркона. Рубо, Коппел (Etude de la répartition de la radioactivité et du plomb dans un cristal de zircon. Roubault Marcel, Coppens René, C. r. Acad. sci., 1958, 246 № 1, 137—140 (франц.).

Исследован кристалл циркона этого возраста. Площадь каждого из 515 микрометровых квадратов подсчитана. Толщина валаса налученном дел содер радиоакт а-методу бок 320—373—597 возраста нимо, но пользова 60487. Д

природ fusion ring si J. Geol.

Провед образцах Йорка, п Na, Ba, A Ni, Zr, Co лиза). П

с приме содержа вания об

хим. зон лись и туфа, пр

диоксид- явом л лись за с

состоит андезита шавом л лись (от

тастингс: прилиз 60488.

ции в Зап. В Диску ства в п метальн 60489.

Мюнх гер Gneiss Wilh (нем.)

60490. мезир pegma Cech pñrod. Произ больш интрузи жаюг (п

цесса. И лов—к Mn-содер ортг, с

результ 7 Хими



Исследован крупный кристалл циркона из пегматитовой жилы Бетрока (о. Мадагаскар), возраст которого определен по изотопич. Pb-методу в 485—545 млн. лет. Грани кристалла были разбиты на ряд квадратов площадью  $0,25 \text{ см}^2$ ; измерение  $\alpha$ -активности каждого из них показало, что центральные части обладают повышенной радиоактивностью. Далее кристалл был распилен на ряд параллельных пластинок толщиной  $0,5 \text{ см}$ . Каждая пластинка вновь распиливалась на квадраты площадью  $1 \text{ см}^2$ . В каждом полученном кубике измерялась  $\alpha$ -активность и определялось содержание Pb спектрографич. методом. Предел содержания Pb (по 7 анализам)  $0,7-1,1 \cdot 10^{-3}\%$ , радиоактивность  $21,5-51 \text{ а/мг/час}$ . Возраст по Pb —  $\alpha$ -методу 403—603 млн. лет (с учетом возможных ошибок 320—725 млн. лет). Возраст по U-Pb-методу 373—597 млн. лет. Авторы считают, что определение возраста по циркону данным методом пока неприменимо, но при известной доработке сможет быть использовано в будущем.

**В. Завьялов**  
60487. Диффузия химических элементов в некоторых природных силикатных включениях. Вудард (Diffusion of chemical elements in some naturally occurring silicate inclusions. Woodard Henry H.), J. Geol., 1957, 65, № 1, 61—84 (англ.)

Проведен колич. спектрхим. анализ включений в образцах щел. изверженных пород из кольцевых даек Йорка, штат Мэн. Образцы анализировались на K, Na, Ba, Al, Ca, Mg, Ti, Mn, и Fe (65 анализов), а также Ni, Zr, Co, Y, V, Mo, Cr, Ba, Sr, Sc, La, Ga и Cu (54 анализа). Производилось также микроскопич. изучение с применением иммерсионного метода. Показано, что содержащиеся в нордмаркит и щел. граните образования обладают ясно выраженной минералогич. и хим. зональностью. Светлоокрашенные слои образовались при ассимиляции известняка и известкового туфа, превратившихся в тонкозернистую породу с диоксид-геденбергитом, тремолит-актинолитом, плагиоклазом и ортоклазом. Более темные слои образовались за счет субграувак и туфовых субграувак; они состоят из кварца, биотита, мусковита, ортоклаза и андезита. При взаимодействии этих двух пород с расплавом кольцевой дайки на ранних стадиях образовались (от границы к центру) эгирин-авгит, микроклин, гастингсит. Позднее состав новообразованной породы приближился к составу сиенита.

**А. Чегоданов**  
60488. Особенности редкометальной минерализации в пегматитовых жилах. Никитин В. Д., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 1, 18—27

Дискуссионная статья. Автор приводит доказательства в пользу метасоматич. теории образования редкометальных минералов в пегматитах.

**Г. Воробьев**  
60489. Об «альбит-пегматите» гнейсового массива Мюнхбергер и его вмещающих породах. Баубергер (Über die «Albit-Pegmatite» der Münchberger Gneismasse und ihre Nebengesteine. Bauberger Wilhelm, Geol. bavarica, 1957, 77 S., 12 Taf., ill.) (нем.)

**Вклад в изучение пегматитов Требиш-Велкомежирского массива. I. Чех (Příspěvek k poznání pegmatitů v třebešsko-velkoměřickém masivu. I. Čech Fr.), Časop. Moravského musea Brně. Vědy přírod., 1957, 42, 39—48 (чешск.; рез. русск., нем.)**  
Произведено текстурно-минералогич. изучение небольших пегматитовых тел, связанных с сиенитовой интрузией. Три выделенных текстурных типа отражают последовательное развитие пегматитового процесса. Кроме основных породообразующих минералов — кварца, полевых шпатов и слюды — встречаются Mn-содержащий апатит, турмалин (шерл.), титанит, ортит, силлиманит, гранаты и колумбит. Приведены результаты 10 полуконеч. спектральных анализов апа-

титов, ортита, титанита, турмалинов, колумбита и K-слюды.

**Г. Воробьев**  
60491. Значение исследований включений в минералах для теории рудообразования и учения о минералообразующей среде. Ермаков Н. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 2, 9—29

Разностороннее изучение газовой-жидких включений в минералах имеет большое значение для разработки теории эндогенного рудообразования. Все включения разделяются на 3 группы: 1) затвердевшие, 2) газовые и 3) водн. р-ры. Они характеризуют различное состояние минералообразующих сред (расплава, газового р-ра и жидкого водн. р-ра), действовавших в магматич., пневматолитовом и гидротермальном этапах. Наличие различных фаз и колич. соотношение между ними, а также типы гомогенизации включений позволяют судить о состоянии минералообразующей среды. Минералтермометрич. метод исследования включений дает относительные значения  $t$ -р минералообразования (без поправки на давление и конц-ию р-ров), показывает температурный режим месторождения, температурный интервал кристаллизации минералов, зависимость некоторых физ. свойств минералов от  $t$ -ры, позволяет объективно классифицировать месторождения по  $t$ -ре образования. Исследование включений в минералах показывает большую изменчивость физ.-хим. условий по времени и в пространстве.

**И. Липова**  
60492. Система  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{Ar}$  и влияние инертного давления на некоторые гидротермальные реакции. Харкер (The system  $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{A}$  and the effect of inert pressure on certain types of hydrothermal reaction. Harker R. I.), Amer. J. Sci., 1958, 256, № 2, 128—138 (англ.)

Изучалась диссоциация магнезита  $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$  при различных давлениях  $\text{CO}_2$  и инертных газов в интервале  $t$ -р  $660-826^\circ$  и при полном давлении  $> 2000 \text{ атм}$ . Получены кривые термич. равновесия продуктов диссоциации в зависимости от соотношения  $\text{CO}_2$  и инертных газов. Показано, что равновесная  $t$ -ра для этой р-ции зависит в основном от пропорции  $\text{CO}_2$  при данном полном давлении.

**И. Задорожный**  
60493. К характеристике кварцобразующих растворов. Лазько Е. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 2, 31—40

Для выяснения генезиса хрусталеносных кварцевых жил Алдана исследовались газовой-жидкие включения в кварце минералтермометрич. методом. Автор делает вывод, что минералообразующие р-ры представляли собой водн. р-ры хлоридов щел. металлов; конц-ия их значительно колебалась, р-ция р-ров была щелочной. Кремнезем переносился р-рами в виде метасиликатов щел. металлов типа  $\text{R}_2\text{SiO}_3$  или  $\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , где катионом являлся Na. Исследования включений свидетельствуют об эволюции р-ров в пространстве и во времени от газовых к жидким, с преобладанием последних. Максим.  $t$ -ра хрусталеносных р-ров Алдана близка к их крит.  $t$ -ре. Оптимальный температурный интервал образования горного хрусталя  $180-250^\circ$ . Температурный режим р-ров резко менялся не только от жилы к жиле, но и от гнезда к гнезду в одной и той же жиле. Термометрич. исследованиями установлено, что давление при образовании центральной части кристалла кварца составляло  $650 \pm 50 \text{ атм}$  и средней части  $350 \pm 40 \text{ атм}$ . Таким образом, образование кварца в жилах происходило при непрерывном изменении физ.-хим. условий.

**И. Липова**  
60494. Включения маточных растворов в минералах и их значение для теории и практики. Ермаков Н. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 2, 173—175

Включения расплавов и р-ров — геологич. свидетель физ.-хим. условий процессов минералообразования. Анализы включений дают непосредственные сведения об агрегатном состоянии, составе, конц-ях и pH минералообразующих р-ров. Сингенетич. включения иногда позволяют судить о давлениях при эндогенном минералообразовании. Термометрич. анализ дает представление о т-ре роста отдельных кристаллов и температурном режиме образования месторождений. Исследование включений иногда содействует выявлению связи эндогенного оруденения с интрузивной деятельностью. Сопоставление первичных включений в минералах жил с вторичными включениями в минералах вмещающих пород дает возможность увязать околорудные изменения с процессами жильного заполнения. Исследование включений в дифференцированных петматитах позволяет проследить процесс их образования от остаточных расплавов-растворов до тепловодных гидротерм. Термометрич. и термозвуковой анализы включений в минералах являются основой для новых методов поисков в равнинных районах. И. Литова

**60495. О возможности выявления истинных температур минералообразующих растворов.** Ермаков Н. П., Калужный В. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минералог. сырья, 1957, 1, № 2, 41—51

Термометрический анализ позволяет выяснить относительные т-ры гидротермального минералообразования во времени и пространстве. Для определения истинных т-р нужно вносить поправки на давление из диаграммы РТ. Т-ра гомогенизации включений всегда ниже, чем истинная т-ра образования минерала. Для минералтермометрич. исследований пригодны лишь сингенетич. включения с выдержанным соотношением фаз, во неприемлемы включения, содержащие  $\text{CO}_2$ , и «расщурованные» включения. И. Литова

**60496. О генезисе Южно-Якутских железорудных месторождений.** Шабунин Л. И., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1958, № 1, 43—61

Месторождения Fe-руд залегают в архейских кристаллич. сланцах Алданского щита и приурочиваются к контакту доломитов с алюмосиликатными породами. Характерной чертой в строении месторождений является отчетливо выраженная метасоматич. зональность. Границы между зонами резкие, мощность их широко колеблется, но минер. ассоциации и последовательность совершенно определенные: 1) доломитовый мрамор (кальцифир), 2) оливковый скарн (шпинель, диопсид, флогопит), 3) диопсидовый или гиперстеновый скарн (шпинель, флогопит, паргасит), 4) флогопитовый скарн (пироксен), 5) роговообманковый скарн, 6) околоскарновая пироксеново-полевошпатовая или пироксеново-скаполитовая порода, 7) мигматитовый кристаллич. сланец, гнейс или аляскит. Зональность не зависит от стратиграфич. положения доломитовых пачек. Магнетитовое оруденение концентрируется в зонах оливкового (реже пироксенового) скарна и сопровождается гранитизацией в виде обособлений и инъекций гранитного аляскитового материала. По всем признакам месторождения имеют метасоматич. природу. Взаимодействие доломитов и различных алюмосиликатных пород происходило в условиях восходящих р-ров гранитной магне. Р-ры были обогащены Fe, отлагающимся в виде магнетита и силикатов, а также в-в в виде боратов в магнетитовой среде и турмалина — в алюмосиликатной среде. Автором целиком отрицается наличие на месте рудных тел первичноосадочных конц-ий Fe и В. В. Кудряшова

**60497. О влиянии состава боковых пород на приуроченность оруденения на Джидинском месторождении.** Коржинский А. Ф., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 2, 365—368

Джидинское редкометальное месторождение (Восточная Сибирь) генетически связано с небольшим интрузивом гранит-порфиров, внедрившемся по контакту каледонского кварц-диоритового массива с эффузивно-осадочной толщей кембрийского возраста. Для месторождения характерна резкая пространственная обособленность Мо- и W-оруденения. Первое строго ограничено самим интрузивом гранит-порфиров; второе проявляется также во вмещающих сланцах и кварцевых диоритах. Изучение минер. состава рудных жил и околожилных зон показало сильное хим. влияние вмещающих пород. Гранит-порфиры в силу высокого содержания Fe (0,66—1,28%) и, возможно, значительного содержания щелочей оказались благоприятной средой для отложения молибденита, в которой конц-ия S была высокой и достаточной для осаждения Мо из р-ров. Вольфрамитовые жилы лишены молибденита, но содержат большое кол-во сульфидов Fe и родохрозита, что отвечает высоким содержаниям Fe (11,5%) и MnO (0,29%) в кварц-эпидот-биотитовом сланце. Приведены 7 частных (Fe, MnO, MgO, CaO,  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ) хим. анализов гранит-порфиров, кварцевых диоритов, лампрофира и сланца. В. Кудряшова

**60498. Проявление метасоматоза, стадий метасоматоза и минерализации на Кумышканском полиметаллическом месторождении.** Горохова В. Н., Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота, 1957, № 2, 384—396

Кумышканское месторождение (с.-з. отроги Чаткальского хребта) с богатыми Pb-рудами приурочено к зонам контакта даек кварцевых порфиров и слюдяных известняков с известковистыми доломитами девона. Исследование руд и околорудных пород позволяет рассматривать месторождение как результат наложения трех стадий метасоматоза: 1) магматич., 2) ранней щел. постмагматич. и 3) низкотемпературной около трещинной. В первую стадию произошло образование незначительной оторочки контактовых роговиков и мраморизация известняков. В постмагматич. стадии щел. метасоматоза в пределах месторождения произошло образование контактовых роговиков, магнетитовых известковых скарнов. Наиболее широкое развитие получили при этом офикальцитовые породы, возникшие в результате вторичного изменения форстеритовых и хондритовых кальцифиров и диопсидовых скарнов. Метасоматич. явления низкотемпературной стадии околотрещинного метасоматоза привели к образованию формаций березитов и сульфидных руд; при этом в зонах березитизации кварцевых порфиров оруденение было наложено на березитизацию. В карбонатных породах воздействие гидротермальных березитизирующих р-ров сопровождалось рудоотложением. Порядком выделения минералов: рутил — кварц I — серицит I — доломит железистый — пирротит — пирит I — доломит марганцовистый — флюорит I — сфалерит I — халькопирит I — пирит II — флюорит II — кальцит I — галенит — сфалерит II — халькопирит II — блеклая руда — бурнонит и аргентит — серебро самородное — кварц II — пирит III и IV и кальцит II — магнетит — халькопирит III — гематит и серпентин — серицит II и тальк — кальцит III. В. Кудряшова

**60499. Металлогенетические соотношения в осадочном кулме на силезской части Низкого Есеника.** Крута (Metalogenetické poměry v kulmských sedimentech na slezské straně Nizkého Jeseníku. Kruta T.), Сб. Моравského musea Brně. Vědy přírod., 1957, 42, 5—14 (чешск.; реэ. русск., нем.)

Освещены история и современное состояние горнодобывающей пром-сти на территории металлогенетической провинции моравско-силезского кулмы (Pb-Zn-Sb-оруденение). Кварцевые и карбонатные жилы характеризуются следующим парагенезисом минералов: галенит, сфалерит, кварц, рутил, пирит, серицит, флюорит, блеклая руда, бурнонит, аргентит, серебро самородное, кварц, пирит, кальцит, магнетит, халькопирит, гематит, серпентин, серицит, тальк, кальцит.



нит, сфалерит, халькопирит, пирит. Предполагается, что оруденение генетически связано с нескрытыми гранитными интрузивами, относящимися к астурийской фазе герцинского складкообразования. В кульмских осадках встречены также жилы альпийского типа с альбитом.

Г. Воробьев  
60500. Золото из Пржицкой горы у (города) Злате-Горы в Силезии. Трдличка, Розенкранц, Купка, Валха (Zlato z Příčné hory u Zlatých hor ve Slezsku. Trdlička Z., Rosenkranc O., Kupka F., Valcha Z.), Casop. Moravského musea Brně. Vědy přírod., 1957, 42, 17—26 (чешск.; рез. русск., нем.)

Произведено минераграфич., хим. (с хим. испытаниями и анализами), спектрографич. и рентгеноструктурное изучение самородного золота, обнаруженного в рудноосном керне из буровой скважины. Вмещающие породы: кварциты и сланцы с переменным содержанием серицита и хлорита. Золото присутствует в двух типах: желтые мелкие включения в пирите (тип А) и светло-желтые самостоятельные выделения, иногда по трещинкам в пирите (тип В). Хим. состав (образец с преобладанием А > В) в %: Au 83,23, Ag 12,88, Cu сл., нерастворимый остаток 2,56, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,49, сумма 100,16. Спектральные анализы обнаружили в типе А средние кол-ва Ag, малые кол-ва Са и следы Al, Cu, Fe, Mg, Mn, Si; в типе В — средние кол-ва Ag (больше, чем в А), малые Са и Hg, следы Al, Cu, Fe, Mg, Mn и Si. Смешанный образец (А > В) содержит, кроме того, следы Pb и Cr. Предполагается, что Ag, Pb, Hg и Cu присутствуют в золоте в качестве изоморфных примесей.

Г. Воробьев  
60501. Рудные минералы из каменоломни близ Ондршова в Низком Есенике (Моравия). Фойт (Rudní minerály z lomu u Ondrášova v Nizkém Jeseníku. Fojt B.), Casop. Moravského musea Brně. Vědy přírod., 1957, 42, 27—32 (чешск.; рез. нем.)

Морфологическое изучение небольшого оруденения (сфалерит с халькопиритом, пиритом, галенитом и пиритом) в метаморфизованных основных породах девона показало, что после отложения рудного в-ва произошла тектонич. подвижка, вызвавшая перекристаллизацию и переотложение галенита и кальцита. Произведены 2 хим. анализа (с полирографич. определением Zn, Cd и Cu) смеси сфалерита и кальцита и 5 полуколич. спектральных анализов сфалерита, галенита, кальцита и вмещающей сланцевой породы.

Г. Воробьев  
60502. Минераграфическое изучение арсенидов Ni и Co из штольни Дедишна в Добшине. Галагьева-Андрусова (Minerafická štúdia Ni—Co arsenidov Dedičnej štólne v Dobšinej. Halahujová-Andrusovová Galina), Geol. Sbor., 1957, 8, № 2, 259—272 (словацк.; рез. русск.)

Описано 2 типа рудных жил: 1) сидерит с прожилками герсдорфита, хлоантита, халькопирита, тетраэдрита и 2) преобладающие арсениды Ni: герсдорфит, хлоантит, никкелит, парараммельсбергит; карбонаты (сидерит, анкерит) находятся в подчиненном кол-ве. Иногда встречаются арсенопирит, леллингит, аннабергит, эритрин, сульфосоли Bi. Спектроскопич. состав герсдорфита: основные элементы — Fe, Ni, Co, Ca, Mg; второстепенные — Cu, Al, As; следы — Mn, Sb, Sn, Bi, Si, Zn, Ti, Ba, Ta. Произведены также 9 спектральных и 6 хим. анализов (на Ni, Co, Fe и S) нечистых минералов и смесей. Получены рентгенограммы. Автор приходит к выводу, что исследованное оруденение генетически связано с гранитами гемерид, а близкое присутствие основных пород вызвало обогащение р-ров никелем. Процесс рудоотложения носил пульсационный характер, причем арсениды Ni образовались раньше,

чем медные минералы; карбонаты представлены не-сколькими генерациями.

Г. Воробьев  
60503. Химический состав гаусманита из рудника Нодатамагава, префектура Ивате. Омори, Хагасава (Omori Keiichi, Hasegawa Shuzo), Гансэки кобун косё таккайси, J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologists., 1957, 41, № 4, 171—172 (японск.)

Описан гаусманит состава (в %): MnO 90,87, O<sub>6</sub>32, MgO 0,47, CaO 0,18, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,74, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,05, SiO<sub>2</sub> 0,56, TiO<sub>2</sub> 0,02, CO<sub>2</sub> 0,31, H<sub>2</sub>O+ 0,14, H<sub>2</sub>O- 0,13, сумма 99,79; ZnO и BaO не обнаружены. Ф-ла: (Mn<sub>2,99</sub>Fe<sub>0,02</sub>Mg<sub>0,03</sub>)<sub>3,04</sub>O<sub>4,00</sub>. Определены простейшие физ. свойства и проведены хим. испытания.

Г. Воробьев  
60504. Экспериментальное исследование метаморфизма офиолитовых пород Апеннин в пневматолитических и гидротермальных условиях. Пеллицер (Trasformazioni sperimentali alle condizioni pneumatolitiche e idrotermali di rocce ofiolitiche appenniniche. Pelliczer Renato), Rend. Soc. mineral. ital., 1957, 13, 295—323 (итал.)

Описаны метод работы, аппаратура и полученные результаты. Установлены частичные или полные изменения структурной схемы, а также качеств. и колич. изменения минералогич. и хим. состава. Н. Халатова

60505. Заметки о петрологии и минералогии метаморфических зон. Барроу, Снеллинг (Notes on the petrology and mineralogy of the Barrovian metamorphic zones. Snelling N. J.), Geol. Mag., 1957, 94, № 4; 297—304 (англ.)

В биотитовой зоне метаморфич. пелитовых сланцев биотит и амезитовый хлорит образуют устойчивые ассоциации. В более глиноземистых породах в паразезисе с мусковитом и хлоритом появляется хлоритоид при практич. отсутствии биотита. Мусковит-биотит-амезитовый комплекс минералов на высших ступенях метаморфизма переходит в мусковит-биотит-альмандиновый. В то же время в хлоритоидных сланцах гранатовой зоны отмечается ассоциация хлоритоида, мусковита, хлорита, граната и альбита с кварцем. Такая ассоциация очень неустойчива, так как мусковит и хлорит в этой зоне являются необычным явлением. Амезитовый хлорит имеет более высокое отношение MgO:FeO, чем нормальный альмандин, поэтому происходит р-ция с образованием флогопит (хлорит + мусковит + кварц-альмандин + флогопит + вода). Приводятся 13 новых хим. анализов сланцев из различных метаморфич. зон Шотландии. Пересчеты их на минер. ассоциации по правилам фаз хорошо согласуются с наблюдаемыми природными паразезисами. Для полной характеристики биотита приводятся 6 новых хим. анализов биотитов из разных зон. Устанавливается, что биотит из более высоких метаморфич. зон содержит больше Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и меньше SiO<sub>2</sub>. Это явление автор объясняет увеличением степени замещения Si<sup>4+</sup> на Al<sup>3+</sup> в группе радикала. Отношение FeO:MgO в биотитах варьирует в соответствии с ассоциациями Fe-Mg-силикатов, но не обнаруживает связи со стадиями метаморфизма.

В. Кудряшова  
60506. Генезис кварца железистых кварцитов Криво-го Рога. Беседин В. В. (Geneza cuarțului din cuarțitele feruginoase de la Krivoi Rog. Besedin V. V.), An. Rom.-Sov. Ser. geol.-geogr., 1958, 12, № 1, 34—38 (рум.)

Перевод. См. РИХим, 1957, 63342.

60507. Исследование разновидностей овручских кварцитов. Смелянский И. С., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т огнеупоров, 1956, № 1, 5—18  
С целью исследования технологич. свойств кварцитов определены физ. свойства (уд. вес, пористость, водопоглощение, объемный вес), хим. состав, огнеупор-

ность, минералогич. состав, гранулометрич. состав, фазовый состав после обжига и свойства динаса. Кол-во кварца составляет 88—95%; содержание примесей (в %): вторичный кварц 2—7, мусковит и серицит следы — 2, широзит 1,2—6, гематит и магнетит следы — 1, прочие акцессорные минералы следы — < 1, кальцит до отдельных зерен. Пределы хим. состава (в %, по 15 анализам):  $\text{SiO}_2$  96,65—98,20,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,77—2,18,  $\text{TiO}_2$  0,06—0,11,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,22—1,38,  $\text{CaO}$  0,09—0,33,  $\text{MgO}$  0,07—0,19,  $\text{MnO}$  0,08—0,10 (2 анализа), п. п. п. 0,24—0,52. Полученные данные позволяют рекомендовать отдельные разновидности кварцитов для производства электродинаса, высокоплотного высококремнеземистого динаса, металлургич. динаса, динаса для коксовых, стекловаренных и других видов промышленных печей.

Г. Воробьев

**60508.** Хлорит в так называемых пропилитах рудника Югасима. Фудзивара (Fujiwara Takayo), Кобуцутаку дзасси, J. Mineral. Soc. Japan, 1957, 3, № 3, 209—213 (японск.)

Сообщается о результатах хим., рентгенографич. и микроскопич. изучения хлорита, присутствующего в 4 формах: 1) жидкокристаллической, 2) неправильной, 3) в виде псевдоморфов по пироксену, 4) в виде примеси в плагиоклазе. Все эти формы образовались одновременно и имеют одинаковые оптич. свойства. Хим. состав хлорита 2-й и 3-й форм (соответственно, в %):  $\text{SiO}_2$  27,10; 27,35;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19,32; 19,59;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5,10; 8,10;  $\text{FeO}$  17,63; 13,17;  $\text{MgO}$  17,70; 15,15;  $\text{CaO}$  0,54; 0,21;  $\text{MnO}$  сл.; 0,39;  $\text{TiO}_2$  0,36;  $\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{O}+$  11,72; 14,53;  $\text{H}_2\text{O}-$  0,65; 2,56; сумма 100,12; 101,45. По данным анализам, образцы содержат значительное кол-во примесей. Химически и рентгенографически хлорит отвечает рипидолиту, оптически — находится между рипидолитом и делесситом. Л. Левин

**60509.** Пумпеллит и его распределение в восточной части горной области Канто [Япония]. Сэки, Йокояма (Seki Yōtarō, Yokoyama Shigeo), Гансэки кобуцу косё гаккайси, J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologists, 1957, 41, № 6, 227—235 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты хим., кристаллооптич. и рентгенографич. изучения 2 разновидностей пумпеллита следующего состава:  $(\text{Ca}_{3,73}; 3,97\text{Na}_{0,20}; 0,14\text{K}_{0,04}; 0,02)\text{Al}_{4,70}; 4,48 \times \text{Fe}^{3+}_{0,47}; 0,39)(\text{Fe}^{2+}_{0,31}; 0,15\text{Mn}_{0,06}; 0,06\text{Mg}_{0,37}; 0,86)\text{Si}_{6,09}; 6,16 \times \text{O}_{23}(\text{OH})_2 \cdot 2,05(2,04)\text{H}_2\text{O}$ .

Г. Воробьев

**60510.** Электродные потенциалы минералов и их роль в растворении сульфидных руд. Свешников Г. Б., Уч. зап. ЛГУ, 1958, № 249, 278—295

На окисление и растворение сульфидных руд большое влияние оказывают электрохим. процессы (особенно в глубоко залегающих полиметаллич. месторождениях, не имеющих зоны окисления). На основании литературных данных и собственных эксперим. работ автор дает оценку влияния на электродный потенциал сульфидных минералов различных факторов: природы минерала, характера кристаллич. поверхности, pH, хим. состава р-ров и др. Составлен ориентировочный ряд сульфидных минералов по возрастающей величине их электродного потенциала в большинстве р-ров: сфалерит — галенит — арсенопирит — пирротин — халькопирит — пирит — марказит. При совместном нахождении минералов р-р обогащается ионами тяжелых металлов более электроотрицательного минерала. Скорость электрохим. растворения сульфидных руд зависит от структурных соотношений минералов в рудах, а также от скорости циркуляции вод на границе рудной залежи.

Т. Подова

**60511.** Некоторые реакции монокальцийфосфата с минералами. Митра, Пракаш (Einige Reaktionen von Monokalziumphosphat mit Mineralen. Mitra

S. P., Prakash Dharam), Z. Pflanzenenerähr., Dung., Bodenkun de, 1955, 77, № 2, 140—148 (нем.)

Исследовалась адсорбция ионов Са и  $\text{PO}_4$  из  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  силикатными минералами. Результаты анализов представлены в таблицах. Показано, что в отличие от р-ции разложения минерала в конц. р-ре кальцийфосфата, в разб. р-ре происходит хим. адсорбция ионов Са и  $\text{PO}_4$  на поверхности минералов. Возможны 2 пути хим. р-ции на поверхности: фосфат замещает гидроксильный радикал в кристаллич. решетке или реагирует с ионами Al и Fe, или их гидроксиды. Равновесие адсорбции достигается в сравнительно короткое время.

И. Задорожний

**60512.** Исследование процесса выветривания. 1. Новые данные о вермикулите. Рой, Ромо (Weathering studies. 1. New data on vermiculite. Roy Rustum, Romo L. A.), J. Geol., 1957, 65, № 6, 603—610 (англ.)

Методом рентгеноструктурного анализа исследовалось поведение вермикулита (В) в гидротермальных условиях при нагревании до 800° и давлении до 2000 атм. Начиная с 300° происходит изменение структуры и превращение В в псевдохлорит. При 550° он дегидратируется, превращаясь в смесь хлорита и монтмориллонита. При 650° возникает глинистая фаза, которая при 750° переходит в энстатит, форстерит и иппинель. Установлено, что В представляет собой один из членов группы монтмориллонита. Полученные результаты позволяют утверждать, что образование В происходит при низкотемпературном выщелачивании K<sup>+</sup> с одновременным окислением Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>.

И. Задорожний

**60513.** Умохоит из рудника Лакки-Мак, штат Вайоминг. Колман, Аппман (Umohoite from the Lucky MC mine, Wyoming. Coleman Robert G., Appelman Daniel E.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 9-10, 657—660 (англ.)

Умохоит (I) постоянно наблюдается в сростании с гипсом в непосредственной близости от сульфидов Fe и окислов U. В этой стадии окисления вторичные минералы U, содержащие  $\text{UO}_2^{2+}$ , обычно не образуются. Однако эта стадия может быть очень кратковременной, так как всего в нескольких сантиметрах от I наблюдаются скунит и уранофан. I образует розетки тонких таблитчатых кристаллов, редко превышающие 2 мм в поперечнике. Отдельные кристаллики в длину не превышают 0,5 мм. Неизмененные кристаллы синевато-черные блестящие, иногда темно-серые. В участках развития вторичных минералов U по I возникает неопределенный желтый молибдат U. Измерены кристаллооптич. константы и получена рентгенограмма минерала. Если ф-ла  $\text{UO}_2 \cdot \text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  справедлива, то элементарная ячейка содержит 4  $(\text{UO}_2 \cdot \text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ; вычисленный уд. в. 4,93. Рентгеноспектральный анализ подтверждает отношение U:Mo = 1:1. Однако следует учесть следующие факты, ставящие под сомнение вхождение  $\text{U}^{6+}$  в ф-лу: 1) описываемый I встречается с частично окисленными рудами, когда вторичные минералы U еще не образуются; 2) I имеет синевато-черный цвет, который не характерен ни для уранила, ни для молибдатов; 3) продукт окисления I имеет нормальный желтый цвет.

Л. Белова

**60514.** Термографический количественный анализ керченской железной руды. Гусев В. В., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 1, 103—106

С помощью термографич. анализа по методу Л. Г. Берга определена зависимость между процентным содержанием основных компонентов керченской Fe-руды ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) в искусств. смесях концентрата с глинистым шламом и площадками тепловых эффектов обезвоживания при 130—150°, 290—320° и 530—550°. Сравнение с данными хим. анализа показывает, что отклонение рассчитанных по термограммам конц-ий от



истинных  $\leq 1,5\%$ . Проверка полученных эмпирич. ф-л на природных образцах руды показала относительную ошибку в пределах 2—3%. Метод предложен для быстрого (2,5—3 часа) технологич. контроля процесса обогащения руды.

А. Чемоданов  
60515. Огнетит из района перевала Нингё на границе префектур Тоттори и Окаяма, Япония. Сома (Soma Tokuzo), Кобуцутаку даэсси, J. Mineral. Soc. Japan, 1957, 3, № 3, 214—217 (японск.)

Огнетит обнаружен в виде желтовато-зеленых кристаллов величиной до 3 мм в трещинах базальных конгломератов, состоящих из гранитов, андезитов и др. Конгломераты приурочены к толще песчаников и пелитов конца миоцена и начала плиоцена. Хим. состав минерала (в %): CaO 6,5, UO<sub>3</sub> 59,2, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15,3, H<sub>2</sub>O 18,1, сумма 99,1. Константы решетки по данным рентгенографич. анализа:  $a$  6,91,  $c$  20,56 Å,  $a:c = 1:2,92$ . Возраст, определенный по Ra-методу, составляет 36 тыс. лет.

Л. Левин  
60516. О распределении бора в продуктивной толще Апшеронской области. Тамразян Г. П., Геохимия, 1957, № 8, 684—695 (рез. англ.)

На основании материалов треста Орджоникидзе-нефть и литературных данных изучено распределение В в районах его значительной концентрации в зависимости от геологич. условий. Содержание В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в водах верхнего отдела продуктивной толщи плиоцена 4—470 мг/л, в породах (среднее по 41 образцу)  $5,7 \cdot 10^{-4}\%$ ; в нижнем отделе соответственно 200—750 мг/л и  $7,1 \cdot 10^{-4}\%$  (среднее по 40 образцов). Среднее содержание турмалина в продуктивной толще 0,04%; его кол-во обычно возрастает в песчаных породах этой толщи в направлении сверху вниз. Сделан вывод, что на распределение В в подземных водах п-ова влияли прежде всего щелочность пластовых вод, вулканич. (магматич.) деятельность в век продуктивной толщи, изменение содержания В в водн. бассейне того же времени в различные этапы образования толщи, степень раскрытости структуры и сообщения с поверхностными водами. На распределение В в породах и водах дополнительное и порою несущественное влияние оказывали: 1) интенсивность накопления в образующемся осадке-породе В, извлекаемого из вод бассейна, 2) грязевулканич. деятельность и гидродинамич. активность бассейна, 3) литологич. состав породы (глинистые и алевроитово-глинистые пласты нередко содержат больше В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чем песчаные пласты), 4) минералогич. состав породы.

Р. Хмельницкий  
60517. Палеоэкология зоны стяжений в кровле известняка Хаскел (Верхняя Пенсильвания), Канзас. Миллер, Суайнфорд (Paleoecology of nodulose zone at top of Haskell limestone (Upper Pennsylvanian) in Kansas. Miller Halsey W., Swineford Ada), Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1957, 41, № 9, 2012—2036 (англ.)

Слой стяжений находится в пласте известняка и покрывается горизонтом светлой буровато-серой глины с тонким прослоем красного гетита. Работа содержит, в частности, результаты дифференциального термич., рентгеноструктурного, хим. и спектрального анализов. Качеств. минералогич. состав стяжений: кальцит, апатит (коллофан), халцедон и кварц. В стяжениях обнаружены вкрапления органич. в-в (углеводороды); по-видимому, присутствуют также летучие соединения S. Хим. состав (в %): SiO<sub>2</sub> 0,48, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,14, CaO 52,02, MgO 0,48, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 28,35, SO<sub>2</sub> 0,69, K<sub>2</sub>O 0,02, Na<sub>2</sub>O 0,05, п. п. в воздухе 600° (H, O, C, S) 1,27, п. п. в 600—1000° 10,73, сумма 95,23. Содержание микроэлементов в стяжениях и в 200 образцах известняка (среднее геометрич.), в % соответственно: Ti  $3,2 \cdot 10^{-2}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $V \cdot 8 \cdot 10^{-3}$ ,  $3,4 \cdot 10^{-3}$ , Cr  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ , Mn  $1 \cdot 10^{-1}$ ,  $5,56 \cdot 10^{-2}$ , Ni  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $6,3 \cdot 10^{-4}$ , Cu  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $5,3 \cdot 10^{-5}$ ,

Sr  $7 \cdot 10^{-2}$ ,  $4,21 \cdot 10^{-2}$ , Ag  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $5,7 \cdot 10^{-5}$ , Sn  $8 \cdot 10^{-3}$ ,  $8,6 \cdot 10^{-4}$ , Pb  $6 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,02 \cdot 10^{-3}$ . В стяжениях не обнаружены В, Zn, Ba, Mo.

Р. Хмельницкий  
60518. Материалы по изучению грязевых вулканов хребтов. Малый, Большой Харами и Мишовдаг. Алиев А. А., Азерб. Акад. Хэбэрлэрп, Изв. АН Азерб. Акад., 1957, № 9, 35—48 (рез. азерб.)

В пределах рассматриваемой территории шел. воды на севере переходят в хлоркальциевые на юге, что говорит о приуроченности вод грязевых вулканов к различным стратиграфич. горизонтам. Приведены данные состава 10 проб воды вулканов. Содержание в мг/экв на 100 г воды: Ca 0,08—9,11; Mg 0,39—3,23; Na + K 23,8—65,8; Cl 20,8—78,6; SO<sub>4</sub> 0,07—0,96; CO<sub>2</sub> 0,22—1,50; HCO<sub>3</sub> 0,02—4,48; нафеновые к-ты 0,09—2,70; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,14—0,64; J 13,5—81,7; в солей 50,0—158,0. Наличие в водах органич. в-ва, битумов, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, В и отсутствие SO<sub>4</sub> свидетельствует о тождестве геохим. обстановки грязевых вулканов и нефтяных месторождений.

А. Малахов  
60519. Литология, с частными замечаниями о цементации верхнекаменноугольных песчаников в Северном Дербишире, Англия. Гринсмит (Lithology, with particular reference to cementation, of Upper Carboniferous sandstones in northern Derbyshire, England. Greensmith John Trevor), J. Sediment. Petrol., 1957, 27, № 4, 405—416 (англ.)

По минералогич. и текстурным особенностям исследованные породы относятся к ортокварцитам с переходом к субгравуаккам. Цементом (в порядке распространенности) служат кварц, кальцит, сидерит, халцедон и серицит. Образование всех этих цементов связано с циркуляцией грунтовых вод, кислый характер которых обусловлен разрушением органич. в-ва.

В. Кудряшова  
60520. Методика изысканий с практическим применением гидрохимии. Пацовский, Урбанкова-Краусова (Metoda pruzkumu užitou hydrochemii. Pacovský J., Urbánková-Krausová Z.), Voda, 1957, 36, № 11, 301—304 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Гидрохимические методы могут давать надежные результаты при исследовании дебита и происхождения многих источников. Данные, полученные таким путем, являются точными и исчерпывающими. На нескольких практич. примерах разъясняется целесообразность и плодотворность применения гидрохим. методов изысканий.

Резюме авторов  
60521. Химическое отличие выветрившегося лёсса от выветрившейся валунной глины. Лейнингер (Chemical differentiation of a weathered loess from a weathered till. Leininger R. K.), Soil. Sci., 1957, 83, № 1, 43—50 (англ.)

На пласте сланца залегает слой рыжевато-коричневой, коричневой и темно-серой валунной глины (I) общей мощностью 9,5 м, покрытый сверху слоем выветрившегося светло-серого и рыжевато-коричневого лёсса (II) мощностью 2,68 м. С помощью механич., хим., спектрографич. анализов и пламенной фотометрии (Na, K) исследовано 11 образцов из графства Клей (штат Индиана). Пределы содержания в выщелоченной и окисленной фракциях 200 меш на глубине 0,091—0,396; 0,396—2,68 и 2,68—5,27 м соответственно (в %): Al 5,8—5,9; 5,7—7,5; 7,3—9,8; В (5,4—5,9)  $\cdot 10^{-3}$ ; (3,3—5,4)  $\cdot 10^{-3}$ ; (3,8—7,1)  $\cdot 10^{-3}$ ; Be (6—7)  $\cdot 10^{-4}$ ; (4—7)  $\cdot 10^{-4}$ ; (5—10)  $\cdot 10^{-4}$ ; Ca 0,18; 0,19—0,38; 0,28—0,70; Cr (4,4—4,8)  $\cdot 10^{-3}$ ; (3,6—4,2)  $\cdot 10^{-3}$ ; (4,3—6,0)  $\cdot 10^{-3}$ ; Cu (1,2—1,3)  $\cdot 10^{-3}$ ; (8—17)  $\cdot 10^{-4}$ ; (1,2—2,2)  $\cdot 10^{-3}$ ; Fe 1,52—1,88; 2,03—2,61; 3,20—4,55; Ga  $8 \cdot 10^{-4}$ ; (8—13)  $\cdot 10^{-4}$ ; (1,0—1,8)  $\cdot 10^{-3}$ ; K 1,74—1,80; 1,70—2,07; 1,59—2,68; Mg 0,28—0,32; 0,31—0,46; 0,46—1,14; Mn (1,19—1,37)  $\cdot 10^{-1}$ ; (3,00—7,20)  $\cdot 10^{-2}$ ; (5,20—23,0)  $\cdot 10^{-2}$ ;

Na 0,72—0,73; 0,65—0,88; 0,38—0,82; Ni (1,9—2,3) · 10<sup>-3</sup>; (1,5—2,8) · 10<sup>-3</sup>; (2,7—4,3) · 10<sup>-3</sup>; P (3,40—3,60) · 10<sup>-2</sup>; (1,30—3,40) · 10<sup>-2</sup>; (1,30—6,10) · 10<sup>-2</sup>; Pb (1,9—2,2) · 10<sup>-3</sup>; (1,2—2,3) · 10<sup>-3</sup>; (1,1—3,5) · 10<sup>-3</sup>; Si 38—39; 32—37; 28—37; Ti 0,53—0,55; 0,39—0,48; 0,34—0,46; V (6,6—7,6) · 10<sup>-3</sup>; (6,5—9,0) · 10<sup>-3</sup>; (8,0—12,0) · 10<sup>-3</sup>; Y (6,9—9,4) · 10<sup>-3</sup>; (5,8—9,4) · 10<sup>-3</sup>; (5,1—9,3) · 10<sup>-3</sup>; Zr (4,60—4,80) · 10<sup>-2</sup>; (4,20—5,60) · 10<sup>-2</sup>; (2,80—4,60) · 10<sup>-2</sup>. Сделан вывод, что в тонких фракциях II содержится больше В, Na и Zr и меньше Al, Cr, Cu, Fe, Ca, Mg и V, чем в I. Be, C, Mn, Ni и Pb приурочены к кровле I (тонкая фракция).

Р. Хмельницкий  
60522. О глинистых минералах нижнеюрских отложений южной окраины Донецкого бассейна. Русько (Про глинисті мінерали нижньоюрських відкладів південної окраїни Донецького басейну. Русько Ю. О.), Наук. щорічник. Геол. фак. Київськ. ун-ту, 1956. Київ, 1957, 644—646 (укр.)

60523. Минералогия глинистой фракции некоторых валунных глин района Кембриджа [Англия]. Перрин (The clay mineralogy of some tills in the Cambridge district. Perrin R. M. S.), Clay Minerals Bull., 1957, 3, № 18, 193—205 (англ.)

Сравнивается состав минералогич. глинистой фракции плейстоценовых валунных глин с аналогичным составом глинистой фракции коренных пород (юрских и меловых). Кол-во глинистых минералов в последних изменяется (в % от глинистой фракции): хлорит до 5,00, вермикулит до 5,00, сметит до 40,00, иллит 35,00—80,00, каолинит до 35,00, гётит до 30,60. Минералогич. состав глинистой фракции валунных глин: хлорит до следов, вермикулит до 5,00, сметит до 12,00, иллит 70,00—90,00, каолинит 10,00—25,00, гётит до следов. Автор приходит к выводу, что движение льда происходило с севера, захватывая зап. угол Норфолка, где отсутствовали коренные породы юрских глин и гольда. Формирование почв связывается с наличием валунных глин в районе. Указано, что глинистая фракция этих почв произошла частично от валунных глин и частично от коренных пород. При выщелачивании происходило освобождение глинистых минералов и Fe<sup>2+</sup>, с объединением ими горизонта А. Дальнейшее выветривание вело к образованию подзолистых почв по схеме Рендзины: карбонатные коричневые почвы — бескарбонатные коричневые почвы — песчаная обделенная почва — подзол. В процессе образования подзола возрастает кол-во кварца, каолинита и вермикулита; иллит и сметит исчезают.

В. Завьялов  
60524. Коллоидно-дисперсные минералы в третичных отложениях южной части Сахалина. Захарова М. А., Сообщ. Сахалинск. комплексн. н.-и. ин-та. АН СССР, 1957, вып. 5, 36—49

По данным комбинированного микроскопич. хромографии, анализа 3500 образцов, с попутным термич., рентгеноструктурными и хим. анализами произведена корреляция третичных отложений Южного Сахалина. Выделено 8 зон в соответствии с составом коллоидно-дисперсных минералов: 1) каолинито-гидрослюдистая, 2) бейделлит-монтмориллонитовая, 3) каолинито-гидрослюдистая, 4) бейделлит-гидрослюдистая, 5) гидрослюдисто-каолинитовая, 6) каолинито-бейделлит-монтмориллонитовая, 7) бейделлит-опал-гидрослюдистая, 8) каолинито-гидрослюдистая. Приведен 1 хим. анализ гидрослюдисто-каолинитовой глины.

Г. Воробьев  
60525. Влияние дренажа на выветривание глинистых минералов в Алленвуд-Катена, Пенсильвания. Джонсон, Джеффрис (The effect of drainage on the weathering of the clay minerals in the Allenwood catena of Pennsylvania. Johnson L. J., Jeffries C. D.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, 21, № 5, 539—542 (англ.)

Исследовался состав глинистых минералов, выщелоченных из почв различных профилей, качественная аналогия которых подтверждена составом фракций тяжелых минералов, а наблюдаемые различия объяснены процессом выветривания. В каждом профиле отмечена следующая последовательность выделения минералов: слюда (иллит) — промежуточная слюда — вермикулит — хлоритоподобный минерал. По данным рентгеновского анализа, среди глинистых минералов преобладают иллит, каолинит и вермикулит. Содержание иллита возрастает, а каолинита и вермикулита убывает с глубиной разреза. Очевидно, выветривание иллита ведет к образованию вермикулита, при этом процесс более активен в дренированных профилях, что говорит о влиянии уровня водного горизонта на интенсивность выветривания.

Ю. Балахов  
60526. О глинистых минералах в некоторых ирландских почвах. Уолш, Мак-Доннелл, Райан (The clay mineral status of some irish soils. Walsh T., McDonnell P. M., Ryan P.), Agrochimica, 1957, 1, № 4, 350—364 (англ.; рез. франц., нем., исп., итал.)

Изучены 6 типов почв; первые 3 группы почв развивались на известняках или известковых породах; SiO<sub>2</sub>/R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в этой группе колеблется от 4 до 7. В минералогич. составе преобладают вермикулит и кварц, в меньшем кол-ве содержится иллит и каолинит. В почвах, развившихся на глинистых сланцах и выветрелых гранитах, SiO<sub>2</sub>/R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> понижается до 2; преобладающими минералами являются каолинит и иллит; в небольшом кол-ве имеются кварц, полевые шпаты, вермикулит; монтмориллонит почти полностью отсутствует. Почвы, развитые на известковых породах, обладают большей поглотительной способностью к К и содержат повышенные кол-ва гидрослюды и уменьшенные — вермикулита и хлорита. Анализы и наблюдения показали связь между содержанием каолинита и поглотительной способностью к Р; почвы, имеющие низкое значение SiO<sub>2</sub>/R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладают большей поглотительной способностью к Р, чем почвы, образовавшиеся на известковых породах. Высказывается предположение, что каолинит, присутствующий во всех типах почв, и одновременное отсутствие монтмориллонита говорит о том, что каолинит образовался не в процессе выветривания, а является первичным минералом.

Л. Флерова  
60527. Об изучении сезонной динамики полутвердых окислов в дерново-подзолистых почвах. Контева З. Ф., Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., 1957, № 1, 217—220 (рез. англ.)

60528. Металлоорганические комплексы почв. I. Факторы, влияющие на аккумуляцию различных катионов. Бродбент, Отт (Soil organic matter-metal complexes: 1. Factors affecting retention of various cations. Broadbent F. E., Ott J. B.), Soil Sci., 1957, 83, № 6, 419—427 (англ.)

При изучении органич. в-ва почвы установлено, что ряд многовалентных катионов удерживается в почве путем образования ряда комплексных соединений с органич. в-вом. Образование комплексов с сульфатом Cu подтверждено спектрофотометрически, что показано на приводимых графиках. Процессы выщелачивания изучались при пропускании через пробы почв р-ров различной конц-ии ацетатов Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и FeCl<sub>3</sub>; рН р-ров колебалось в пределах 5,6—2,0. Данные исследований показали, что максим. аккумуляция Cu<sup>2+</sup> происходит при увеличении конц-ии р-ра; удерживающая способность почв возрастает с уменьшением кислотности, т. е. с увеличением рН. Сходное поведение отмечено и для ионов Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>. Кол-во удерживаемого иона Fe<sup>3+</sup> возрастает с увеличением рН. Скорость комплексообразования, очевидно, зависит



от скорости диффузии катионов в твердую фазу. Опыты по замещению одних катионов другими показали следующее соотношение между ними:  $\text{Cu} > \text{Ba} = \text{Ca} \geq \text{Mg}$ .

Л. Флерова  
60529. Результаты анализа природной радиоактивности каменного угля из Сульчис [Сардиния]. Араму, Урас (Alcuni risultati su una analisi di radioattività naturale dei carboni del Sulcis. Aramu Francesco, Uras Ivo), Rend. Soc. mineral. ital., 1957, 13, 114—119 (итал.)

Исследование радиоактивности каменного угля предпринято на основании известного содержания в них U и Th (соответственно по двум шахтам)  $2,33 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,87 \cdot 10^{-4}$  и  $5,66 \cdot 10^{-4}$ ,  $4,56 \cdot 10^{-4}$ . Установлено, что ~95—97% радиоактивного в-ва рассеяно в породе, а остальная часть сконцентрирована в достаточно крупных активных центрах — вкрапленниках кристаллов лазурного анатаза. Предполагается, что в первом случае U образует с органич. в-вом металл-органич. комплексы эпигенетич. типа в связи с излиянием лавы, представляющей вскрышу угольных пластов. Принимая во внимание, что при сжигании радиоактивный материал остается в золе и почти весь U (~90%) извлекается из нее 6 н. HCl, исследованные угли могут представлять некоторый промышленный интерес.

Н. Халатова  
60530. Новые данные о наличии битумов в породах кембрия Южной Ферганы. Яскович Б. В., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1958, № 2, 107—109

С помощью люминесцентного анализа исследовано 4 образца битуминозных пород, взятых в толще среднего кембрия сая Саук-таньга и урочища Шодымир. Пределы содержания битума (Б) 0,36—6,25%. Приведен хим. анализ 1 образца Б. Сделан вывод, что в данных породах присутствует свободный Б нефтяного ряда, принадлежащий легкой маслянистой нефти. Значительное содержание Б позволяет предположительно рассматривать отдельные горизонты кембрийских пород как нефтепроизводящие.

Р. Хмельницкий  
60531. Геологическое строение Армянской ССР и перспективы нефтеносности. Месропян А. И., Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 111, 280—292

Выяснение палеогеографич. условий накопления шорабюрских слоев олигоцена показало, что большая мощность отложений, теплый и влажный климат способствовали накоплению большого кол-ва органич. в-ва в бассейне; восстановительный режим осадконакопления, вероятно, благоприятствовал сохранению органич. в-ва и преобразованию его в нефть. Автор считает необходимым дальнейшее проведение исследований на нефть гидрохим. методами, с дополнительным бурением.

Л. Флерова  
60532. Влияние региональной и вертикальной миграции на формирование химического состава нефтей некоторых месторождений Сахалина. Соловьев А. В., Разумов Н. В., Геол. нефти, 1958, № 1, 30—35

Исследовались сев. группа нефтяных месторождений с.-в. Сахалина: Восточное Эхаби (I), Эхаби (II), Оха (III), Южная Оха (IV); Гилюк-Абунай (V). Нефтеносными являются породы обкобкунской и диагинской свит. Содержание (в %) серы, смол, парафина и уд. веса изменяются в результате боковой миграции нефти следующим образом: I 13—15; 0,55; 1,0; 0,870—0,875; II 8,0—10,0; 0,20; 2,3; 0,855; III 34; 0,3; —; 0,928; IV 8—10; 0,08—0,1; 4,5—6,0; 0,840—0,850. Выход фракций с начала кипения до 300° меняется от 40 до 66% для I, II и IV. Изменение нефтей по направлению I—II—IV объясняется региональной миграцией. Однако в III выявленные закономерности нарушаются вследствие вторичных процессов. От I к IV возрастает

роль метановых углеводородов; кол-во ароматич. углеводородов колеблется от 15,5 до 21,7% во фракции до 550°. Приводится групповой состав бензиновых фракций нефтей и октановые числа бензинов. Аналогичный характер изменений состава нефтей отмечается и для I—V. В результате вертикальной миграции происходит изменение группового состава широкой фракции нефти от начала кипения до 550° в сторону уменьшения содержания ароматич. углеводородов и увеличения содержания метановых. Процессы региональной и вертикальной миграции обусловили хим. состав нефтей этой группы месторождений.

В. Завьялов  
60533. Свойства кремнезема в водных растворах. Окамото, Окура, Гото (Properties of silica in water. Okamoto Go, Okura Takeshi, Goto Katsumi), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 1-2, 123—132 (англ.)

С целью выяснения механизма осаждения  $\text{SiO}_2$  из природных вод предпринято эксперим. изучение его хим. свойств. Растворимость аморфного  $\text{SiO}_2$  возрастает с т-рой и величиной pH. Изучение условий полимеризации и деполимеризации  $\text{SiO}_2$  показывает, что морская вода недонасыщена  $\text{SiO}_2$ . Al даже в следах имеет большое влияние на осаждение  $\text{SiO}_2$ , особенно его колл. формы. Оптимальное значение pH при осаждении 4—5 для колл. формы  $\text{SiO}_2$ , для молекулярной — 8.

Т. Попова  
60534. О методах расчета солёности и концентрации главных ионов в воде открытых лиманов. Алмазов А. М., Гидрохим. материалы, 1957, 27, 96—106

В воде открытых морских лиманов, питающихся реками, солёность колеблется от морской до речной. Одновременно изменяется соотношение между ионами, поэтому нельзя рассчитать солёность воды лиманов по эмпирич. хлорным коэф. Предлагается в основу расчетов положить ф-лы смешения. Учитывая связь состава воды и одновременного расхода реки, предложены упрощенные ф-лы; напр., для вод Днепровского лимана  $\xi = 1,821 \text{ Cl} + 1926 \cdot Q^{-0,29}$ , где  $\xi$  — солёность, а  $Q$  — расход речной воды.  $Q$  можно определять по уровням. При определении двух ионов солёность воды лимана может быть определена по другой ф-ле; напр., для Днепровского лимана  $\epsilon = 1,711 \text{ Cl} + 5,217 \text{ Ca}$ . Для лиманов, питающихся двумя реками, т. е. представляющих смесь трех компонентов, предложена общая ф-ла расчета солёности по двум ионам. Для Днепровско-Бугского лимана, по среднегодовым значениям солёности и ионного состава речных вод, предложена упрощенная ф-ла расчета  $\epsilon = 1,594 \text{ Cl} + 10,85 \text{ Ca} - 266$ . Предложена ф-ла расчета объемов речной и морской воды в данном пункте лимана по аналитически найденному содержанию хлора:

$$V_{\text{речн.}} = [(Cl_{\text{мор.}} - Cl_{\text{лим.}}) / (Cl_{\text{мор.}} - Cl_{\text{речн.}})] \cdot 100\%$$

$$V_{\text{морск.}} = [(Cl_{\text{лим.}} - Cl_{\text{речн.}}) / Cl_{\text{мор.}}] \cdot 100\%$$

А. Малахов  
60535. Германий и галлий в морской воде. Германий. Бертон, Райли. Галлий. Калкин, Райли (Germanium and gallium in seawater. Germanium. Burton J. D., Riley J. P. Gallium. Culkin F., Riley J. P.), Nature, 1958, 181, № 4603, 179—180 (англ.)

Для определения конц-ий Ge в морской воде (МВ) 5-л пробы морской воды обрабатывались р-ром железистых квасцов. Осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , соосаждивший >97% Ge, растворялся затем конц. HCl. Извлеченный из р-ра с помощью  $\text{CCl}_4$  Ge затем переводился в водн. р-р и определялся спектрофотометрически с помощью фторбензола. Установлено, что в поверхностных пробах кол-во Ge  $0,06 \pm 0,1$  γ/кг. В пробах с глубины 240—270 и 3660—3900 м конц-ия Ge соответственно достигала 0,06 и 0,07 γ/кг. Найдено, что соот-

пошение конц-ий Ge и Si в МВ 1:1700. При определении Ga в качестве осадителя также применялся  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , но затем в солянокислый экстракт добавлялся  $\text{TiCl}_2$  для перевода  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ ; Ga затем извлекался с помощью диизопропилового эфира и определялся спектрофотометрически с родамином Б. В поверхностных пробах кол-во (в  $\gamma/\text{кг}$ ) Ga  $0,03 \pm 0,007$ . В пробах с глубины 240—270 и 3660—3900 м кол-во Ga соответственно 0,037 и 0,023; среднее содержание Ga в МВ 0,03. Л. Флерова

**60536. Колебания солености в Адриатике.** Булян (Fluctuations of salinity in the Adriatic. Buljan Miljenko. Izv. Inst. oceanogr. i ribar., 1953, 2, № 2, 64 pp., ill.) (англ.; рез. сербо-хорв.)

**60537. Некоторые черты раннего диагенеза осадков северо-западной части Черного моря.** Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. (Citeva caracteristici ale diagenizei timpurii a depozitelor din nord-vestul Marii Negre. Tagheeva N. V., Tihomirova M. M.), An. Rom.-Sov. Ser. geol.-geogr., 1958, 12, № 1, 25—28 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 21058.

**60538. Осадки и седиментация в открытом море в районе между мысом Тедле и косой Аит-Рауна (восточная часть Тигзирта).** Мюраур (Sédiments et sédimentation au large de la région située entre le cap Tedles et la pointe de l'Ait-Raouna (Est de Tighzirt). Muraour Pierre), Bull. trav. Stat. aquic et pêche Castiglione, 1956 (1957), № 8, 29—39 (франц.)

Илы, отложенные в открытом море между мысом Тедле и косой Аит-Рауна на глубинах 180—400 м, батимального характера, что подтверждается содержанием в них ассоциаций фораминифер, а также следующим хим. составом (4 пробы в % на сухое в-во): п. п. 11,15—13,50;  $\text{CO}_2$  4,44—13,02;  $\text{SiO}_2$  50,1—51,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  22,0—26,05;  $\text{CaO}$  6,19—7,18;  $\text{MgO}$  0,91—1,40;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,27—1,63;  $\text{K}_2\text{O}$  1,48—1,90;  $\text{SO}_3$  0,93—1,40;  $\text{Cl}$  0,35—0,62. Иногда встречаются фораминиферы, выполненные пиритом. По-видимому, седиментация происходила при дефиците  $\text{O}_2$ , что является необходимым условием для образования  $\text{H}_2\text{S}$ . Дефицит  $\text{O}_2$  главным образом вызывается быстротой седиментации и глинистыми свойствами отложений, предохраняющими органич. в-во от окисления. В. Красинцева

**60539. Связь палеотемпературы с содержанием карбонатов в глубоководных осадках.** Ялковский (The relationship between paleotemperature and carbonate content in a deep-sea core. Yalkovsky Ralph), J. Geol., 1957, 65, № 5, 480—496 (англ.)

Изучена колонка проб осадков с морского дна длиной 9,35 м, взятая в Карибском море с гл. 4160 м. Данные детального спектрохим. анализа по распределению окислов Ba, V, Zr, Mn, Ca, Si, Al, Mg, Ti, Sr и Fe представлены в таблицах, причем определения проводились в пробах через каждые 10 см; при этом учитывалась палеотемпература (П), высчитанная в зависимости от содержания карбонатов. Построенные графики зависимости от П содержания некоторых элементов показали сходство кривых Fe, Al, Si, и большое отличие от них кривой Ca; никакой связи этих кривых и т-ры не установлено. Повышенные кол-ва Mn в отдельных слоях колонки объясняются привносом Mn в результате вулканич. деятельности (вследствие вулканич. природы изучаемого р-на). В результате изучения всех данных по колонке сделан вывод, что между содержанием карбонатов и П в этой колонке никакой зависимости нет. Л. Флерова

**60540. Химический состав вод р. Шинчай и ее главных притоков.** Худояров И. А., Мәрузәләр.

Азәрбәйҹан Эмләр Акад., Докл. АН Азәрбәйҹан, 1957, 13, № 12, 1301—1304 (рез. азерб.)

Пробы воды р. Шинчай и ее притоков (на юж. склоне Большого Кавказского хребта в Нухинском районе) были взяты 6 и 12 августа во время паводка после прохождения основного селевого протока и 22 августа при нормальном течении. Сумма солей и плотный остаток р. Шинчай варьирует (в  $\text{мг/л}$ ) от 293 до 345, в притоке Каflan — от 496 до 530, в остальных притоках от 203 до 268. В притоке Каflan содержание Ca в  $\sim 2$  раза больше,  $\text{SO}_4$  почти во всех случаях в 10 раз больше, чем в других притоках. Кол-во взвешенного в-ва различно, максимум 16,46  $\text{г/л}$  в притоке Гала во время паводка. Во взвешенном в-ве содержание гумуса 0,72—1,85%, общего N 0,028—0,49% на воздушно-сухой вес. Р-ция вод слабощелочная. Воды Шинчая пригодны для сельскохозяйственного орошения и других бытовых и хозяйственных целей. В. Кошмин

**60541. Характеристика воды в Белом Ниле по течению.** Толлинг (The longitudinal succession of water characteristics in the White Nile. Talling J. F.), Hydrobiologia, 1957, 11, № 1, 73—89 (англ.)

Проведены исследования химизма воды Белого Нила от оз. Виктория до Хартума на протяжении 2530 км вниз по течению. Результаты анализов представлены в виде графиков. Наибольшее влияние на изменение качества воды в Ниле оказывают 4 водн. потока: I — из оз. Альберт; II — несколько небольших притоков в 380—760 км от оз. Виктория; III — р. реки Бар-эль-Газаль и IV — р. Собат. Приведены данные хим. состава воды потоков I, III и IV соответственно: pH 9,0; 7,8; 6,8; щелочность (10<sup>-4</sup>) 81,8; 21,4; 15,2 (в  $\text{мг/л}$ );  $\text{NO}_3$  0,04; —; 0,015;  $\text{NH}_3$  —; 0,1; 0,02;  $\text{PO}_4$  0,18; 0,02; 0,045; Si 0,6; 18; 12; Cl 18; < 2; Ca 9,0; —; 8,7; электропроводность (Мом<sup>-1</sup> при 20°) 675; —; 112. Большое влияние на изменение хим. состава воды оказывают также воды болот, особенно огромный р-н Садд, который тянется вдоль реки  $\sim 500$  км. Отмечено уменьшение pH и растворенного  $\text{O}_2$  и увеличение кол-ва Fe. Изучение поведения ряда в-в в течение года показало возрастание в летние месяцы неорганич. P,  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_3$ ; уменьшение общей минерализации и связанных с ней щелочности и электропроводности, особенно летом. Отмечено также уменьшение кол-ва  $\text{SO}_4$  и фосфатов. Л. Флерова

**60542. О химическом составе воды водоемов лесостепной зоны Левобережья (на примере Лозовеньковского водоема).** Бугаев (Про хімічний склад води водоймиш лісостепової зони Лівобережжя (На прикладі Лозовеньківського водоймища). Бугаєв А. Л.), Доповіді АН УССР, 1958, № 1, 55—58 (укр.; рез. русск. англ.)

В 1954—1956 гг. изучался хим. состав воды 113 водоемов Харьковской и смежных областей. Их минерализация колебалась от 128 до 3044  $\text{мг/л}$ . Все воды по составу гидрокарбонатно-кальциевые. Среди этих одноименных водоемов выбран для детального изучения Лозовеньковский водоем (солевой состав, био-генные элементы, окисляемость, газовый состав и pH водоема и питающих его источников). Выяснилось их неоднородность по простиранию и во времени, что зависит от источника питания. Атмосферные осадки наименее минерализованы (13—72  $\text{мг/л}$ ), по составу они различных классов ( $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  и Cl). Паводковые воды более минерализованы (45—172,7  $\text{мг/л}$ ), а от контакта с почвами всегда гидрокарбонатно-кальциевые. Воды, вытяжки почв по составу близки к паводковым водам. В грунтовых водах процесс обогащения  $\text{CaCO}_3$  проходит интенсивнее и их минерализация достигает 442—2047  $\text{мг/л}$ . Минерализация воды озера колеблется от 318 до 575  $\text{мг/л}$ . А. Малахов



60543. К вопросу обеспеченности Цимлянское водохранилища биогенными элементами. Рогожкин В. И., Гидрохим. материалы, 1957, 27, 52—60

Вода для исследования бралась с пяти горизонтов (0,5; 3; 5; 10 и 17 м) в открытой нижней части водохранилища и с каждого горизонта разливалась в 8 бутылей из белого стекла емк. 0,5 л, в 7 из которых добавлялись соли  $K_2HPO_4$ ,  $KNO_3$  и  $Fe_2(SO_4)_3$  и их сочетания (концентрация получившихся р-ров составляла 0,5 мг/л в пересчете на P, N и Fe), а одна оставалась без добавления солей. Бутыли в особых кассетах погружались на соответствующие горизонты и выдерживались в первом опыте с 16 по 26 июля, во втором — с 13 по 16 сентября 1955 г. В исходной воде и в воде после опыта определялись  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  и pH. Результаты обоих опытов показывают, что кол-во  $O_2$  и  $CO_3^{2-}$  в воде за время опытов снизилось, кол-во  $CO_2$  и  $HCO_3^-$  увеличилось. Следовательно, добавка биогенных элементов не увеличивала образования органич. в-ва, т. е. содержание биогенных элементов в воде Цимлянского водохранилища не лимитирует развития фитопланктона. Наблюдаемое в маловодные годы (напр., в 1954 г.) исчезновение нитратов из верхнего слоя воды носит локальный характер и быстро устраняется ветровым перемешиванием, не лимитируя развития водорослей в течение длительного промежутка времени. В. Коншин

60544. Влияние затопленного леса в водохранилище на качество воды. Митерев Г. А., Белова И. М., Сб. научн. работ. Моск. фармацевт. ин-т, 1957, 1, 395—401

Исследовалось Широковское водохранилище на р. Косье (Пермская область), где почти не производилось сведение леса. Материалы собраны на водохранилище в 1954 г., через 7 лет после его образования. Физ.-хим. показатели воды: pH 7,4—6,0, цветность 28—34°, прозрачность 19—28 см, запах 1—2 баллов, окисляемость 7,1—7,6 мг/л, Cl— 1,1—1,6 мг/л,  $NH_3$  0,11—0,16 мг/л, биохим. потребность в 0/5-суточная проба 0/8. Вследствие малого содержания биогенных в-в фитопланктон в водохранилище беден как в качестве, так и в колич. отношении. Кол-во бактерий в поверхностном слое воды 100—300 микробов в 1 мл, у дна увеличивается до 6000 микробов. Неблагоприятного в санитарном отношении воздействия затопленного леса не обнаружено. В. Коншин

60545. Иригационная характеристика подземных вод Араратской равнины по качественно-количественному химическому составу. Анянин Г. Т., Тр. Арм. н.-и. ин-та гидротехн. и мелиор., 1957, 2, 145—161

Приведено большое кол-во хим. анализов солевого состава различных вод Араратской равнины: колодезных, родниковых, дренажных, напорных вод артезианских скважин, грунтовых вод, откаченных насосными колодцами. Л. Матвеева

60546. Термальные воды Камчатки и проблема их освоения. Толстухин О. Н. Сов. геология, 1958, № 2, 109—133 (рез. англ.)

60547. Условия формирования химического состава воды «Нафтуса» на курорте Трускавец. Гаюн К. Г., Левченко Т. Ф., Гидрохим. материалы, 1957, 27, 66—72

Результаты хим. изучения «Нафтуса» сопоставлены с данными о водах других источников и скважин, расположенных от него на расстоянии 50—500 м. По хим. составу все эти воды гидрокарбонатно-кальциево-магниевого типа с минерализацией 0,6—0,9 г/л. Основной газовый состав — углекисло-азотный; содержатся незначительные кол-ва непредельных углеводородов, газов метанового ряда. Определялась сумма эфирорастворимых органич. в-в в мг/л (2,5—10,4 для

скв. 1—Н и «Нафтуса» и 1,5—6,8 для скв. 4—К и источника «Юзя») и сумма органич. в-в с фенольной группой (0,006—0,028 мг/л для всех вод). Выходы пленок нефти и данные люминесцентного анализа указанных вод свидетельствуют об их связи с органич. соединениями в виде нефти. Определение изотопного состава показало, что вода «Нафтуса» содержит более легкие изотопы, радиоактивность этого источника незначительна. Характерным и отличительным признаком его воды от других пресных вод курорта является: 1) повышенное содержание Sr (0,2—1%) (спектральный анализ); 2) малых кол-в  $H_2S$  (0,3—0,8 мг/л) и 3) наличие сернистых соединений нефти. Присутствие  $H_2S$  авторы объясняют процессами десульфирования (вода «Нафтуса» содержит пониженное кол-во  $SO_4$ ) в условиях восстановительного режима и газонепроницаемости верхних водоупорных слоев. Образовавшийся  $H_2S$  далее вступает в хим. соединения с нефтяными компонентами. Л. Матвеева

60548. Влияние движения растворителя на растворение известняка. Кей (The effect of solvent motion on limestone solution. Kaye Clifford A.), J. Geol., 1957, 65, № 1, 35—46 (англ.)

Исследован процесс растворения  $CaCO_3$  (кальцит, известняк, мрамор) в 5—15% HCl. Показано, что при улучшении диффузионных условий (перемешивание р-ра на границе р-р — воздух за счет выделяющихся пузырьков  $CO_2$ , омывание р-ров образцов с внешней и внутренней — в трубках — сторон, направление потока HCl на определенный участок поверхности) скорость растворения возрастает в несколько раз. На основании проведенных опытов автор считает, что образование волноприбойных нип или уступов в карбонатных береговых скалах тропич. морей (Пуэрто-Рико и соседние острова) связано с ускорением растворения при движении волн. Образование пещер в известняке связывается с движением грунтовых вод и общим понижением их уровня в связи с появлением подземных резервуаров. А. Чемоданов

60549. Качественная характеристика ресурсов поверхностных и подземных вод Флориды. Блэк (Quality of Florida's surface and ground water resources. Black A. P.), Proc. Soil and Crop Sci. Soc. Florida, 1956, 16, 67—79 (англ.)

При изучении хим. состава и физ. свойств вод в штате были выделены три р-на: западный, северный и центральный или южный; поверхностные воды представлены реками и многочисленными озерами, а также большим кол-вом источников. Хим. анализы включали определения сухого остатка,  $SiO_2$ , Fe, Ca, Mg, Na, K,  $HCO_3$ ,  $SO_4$ , Cl,  $NO_3$ , pH, общей жесткости (табличных данных нет). Общая минерализация поверхностных вод не превышает обычно 1 г/л; лишь подземные воды, вскрытые глубокими скважинами в северном р-не, показали большую минерализацию. Отмечено вдоль восточного и западного побережий штата подпитывание солеными водами, что отрицательно сказывается на иригации в этих р-рах. Л. Флерова

60550 Д. Физико-химическая природа тбилисских термальных вод. Мзареулишвили М. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Гос. н.-и. ин-т курортот. и физиотерапии. Груз. ССР, Тбилиси, 1958

60551 П. Корреляция глинистых сланцев. Бонд (Logging shales. Bond Donald C.) [The Pure Oil Co.], Пат. США 2772951, 4.12.56

Для изучения глинистых пластов в нефтеносных районах предложен способ определения катионного обмена с р-ром  $NH_4Cl$  измельченных образцов глин.

взятых на различной глубине по ходу буровой скважины. В соответствии с общей катионообменной емкостью (по кол-ву абсорбированных ионов  $\text{NH}_4^+$ ), результатами качеств. и колич. анализов р-ра и глубиной залегания соответствующих пластов составляется геофиз. буровой разрез. А. Чемоданов

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор А. И. Бусев

60552. Современная аналитическая химия. Сайсин-но бунсэки-кагаку, 1958, № 9, 1—151 (японск.)

60553. Современное состояние анализа по светопоглощению. Савостьянова М. В., Тр. Комис. по аналитич. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 3—20. Обзор с обширной библиографией. А. Бусев

60554. Осаждение из гомогенного раствора в весовом анализе. О'Доннелл (Precipitation from homogeneous solution in gravimetric analysis. O'Donnell T. A.), Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 1957, 24, № 12, 671—674 (англ.)  
Обзор. Библ. 4 назв. М. Грачев

60555. Адсорбция родственных ионов на поверхности йодида серебра. Пунгор (Über die Adsorption artgleicher Ionen auf Silberjodidoberfläche. Pungor E.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 3-4, 265—273 (нем.; рез. русск., англ.)

Потенциометрическим и объемным методами с применением индикатора *n*-этоксихризоидина исследовано аргентометрич. определение йодидов в присутствии хлоридов. Показано, что изменение цвета индикатора на поверхности  $\text{AgI}$  возможно лишь при удалении с нее адсорбированных, легко поляризуемых ионов, большой избыток которых мешает определению йодидов. А. Давыдов

60556. Металлохромные индикаторы. V. Свойства метилтимолового синего в качестве кислотно-щелочного индикатора. Кёрбл, Какач. VI. Аналогия *o*-крезолфтаleineинкомплексона. Кёрбл, Пришибил. VII. Глицинтимоловый синий. Кёрбл, Краус, Пришибил (Metalochromni indikatory. V. Vlastnosti methylthymolové modři jako acidobasického indikátoru. Kórbl Jiří, Kakáč Bohumil. VI. Analoga *o*-kresolftaleinkomplexonu. Kórbl Jiří, Příbil Rudolf. VII. Glycinthymolové modři. Kórbl Jiří, Kraus Eduard, Příbil Rudolf), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1680—1685; № 10, 1804—1808; 1809—1813 (чешск.)

V. Потенциометрическим и спектрофотометрическим методом исследовано поведение метилтимолового синего (I, 3,3'-бис-N,N-ди-(карбоксиметил)-аминометилтимолсульфонфтаlein) в качестве кислотно-щел. индикатора. В сравнении с тимоловым синим (II) — исходным соединением I — кислотно-щел. р-ции I являются более сложными ввиду присутствия шести Н-атомов, способных диссоциировать, и возможности образования внутримолекулярных Н-мостиков. Потенциометрич. кривая титрования свободной к-ты I, полученной из Na-соли I на катионите FN, имеет 2 скачка; расход объемного р-ра NaOH до 1-го скачка в 3 раза больше расхода между 1-м и 2-м скачком. Изменение окраски желтого р-ра I в светло-синюю начинается только после 1-го скачка, т. е. после прибавления 4-го эквивалента NaOH. По форме кривой титрования можно судить, что значе-

См. также: Структура, состав и св-ва минералов 59971—59973, 59975, 60019. Состав и св-ва почв, пород, природных вод и нефти 60390, 61370, 62127, 62136, 62222. Синтез минералов 59974. Аппаратура для геохимич. исслед. 60795—60797

ния  $pK_1-pK_3$  I < 4,5 близки между собой; соответствующие отщепления протонов у I протекают без изменения окраски. Величину  $pK_4$  можно допустить равной 7,3. Кривые светопоглощения  $8 \cdot 10^{-5}$  М р-ра I при различном pH в пределах 5—14 и в зависимости от длины световой волны в большинстве пересекаются в изобестич. точках, что свидетельствует о простых равновесиях соответствующих ионов I. На хода кривой экстинкции  $8 \cdot 10^{-5}$  М р-ра I при 595 мμ в зависимости от pH получены значения  $pK_4$  7,2,  $pK_5$  11,15 и  $pK_6$  13,4; последним двум значениям  $pK$  соответствуют 2 дальнейших перехода окраски I в щел. области из бледно-синей в серо-желтую и, наконец, в темно-синюю. В сильноокислых р-рах I происходит присоединение трех протонов; присоединение к О хинона, сопровождаемое разрушением Н-мостика, проявляется изменением окраски I из желтой в красную. По сравнению с II этот переход сдвинут в более кислую область. Кислотно-щел. свойства I могут быть просто объяснены на основании представления, что у сульфонфтаleineиновых красителей более интенсивно окрашены формы, электронная структура которых более симметрична.

VI. Изучены кислотно-щел. и металлохромные свойства 3,3'-бис-N,N-ди-(карбоксиметил)-аминометилпроизводных фенолфтаleineина (фенолфтаleineинкомплексон, III) и тимолфтаleineина (тимолфтаleineинкомплексон, IV) и произведено сравнение с аналогичным производным *o*-крезолфтаleineина (*o*-крезолфтаleineинкомплексон, V), предложенным Шварценбахом и сотрудниками в качестве индикатора для комплексометрич. определения щел.-зем. металлов. Области изменений окраски III—V в зависимости от pH по спектрофотометрич. измерениям совпадают с областями соответствующих исходных кислотно-щел. индикаторов. Слабое окрашивание III—V однако появляется уже при pH 7—8; с возрастающим pH оно становится более интенсивным вследствие образования окрашенных анионов. Интенсивность окрашивания отдельных форм зависит от того, образуется ли симметричная или же несимметричная резонансная система, причем необходимо принимать во внимание водородные мостики между фенольными О и атомами N. Щел. форма III пурпурная, IV синяя и V фиолетовая. У IV наблюдаются около pH 12 качеств. изменение окраски из синей в красно-серую. Окраска III при pH 13—14 слабеет, аналогично исходному индикатору. Наменьшее и поэтому самое выгодное увеличение интенсивности собственно окрашивания с pH наблюдали у IV. Металлохромными свойствами обладают III—V только в щел. среде, в отличие от аналогичных производных сульфопфтаleineинов. I дает с  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  цветные р-ции. Многие другие катионы вызывают блокирование III, связанное с его обесцвечиванием; блокированный III уже не реагирует с катионами, с которыми иначе дает положительную р-цию. IV и V ведут себя аналогично, но случаи их блокирования встречаются реже. Положительные цветные, р-ции III—V с  $\text{Ca}^{2+}$  довольно четки еще при pH 9,

однако с S разительн шивания я жается. Ф хромного более щел комплексон в оптималь или же не с IV в ка Поэтому I VII. И

групы из тиларильн сочетания катор, гли оксиметил получение и глицино разует те воде. Пер окраски в смеще в рои перех сто в при уменьшен ких значе лексообра же други (комплекс рН 3 VI с различны При титр (VII) у C VI четки

Практиче изменение ния  $\text{Ca}^{2+}$  больше, ч новый си растворим окраски. 0,05 М р-р прибавляя води. р-р метиленте титруют той или от содержа IV см. Р

60557. Индикатор Голуб анализ И в ко ли же друш

Получе энгидрид индикато станты и спектр рич. мет 10-5 М введе нной  $pK_1 = 8,5$  фотометр  $2 \cdot 10^{-5}$  М пускания  $K_1 = 3,17$



однако с  $\text{Sr}^{2+}$  и прежде всего с  $\text{Ba}^{2+}$  они уже невыразительны. В сильнощел. р-рах интенсивность окрашивания III взаимодействием с  $\text{Ca}^{2+}$  наоборот снижается. Функциональная область IV как металлохромного индикатора в сравнении с V сдвинута в более щел. среду, что оказывается выгодным при комплексометрич. определении Sr и Ba. Кроме того, в оптимальной области pH (высокие конц-ии  $\text{NH}_4\text{OH}$  или же небольшие кол-ва  $\text{NaOH}$ ) оттитрованные р-ры с IV в качестве индикатора практически бесцветны. Поэтому IV более пригоден как индикатор, чем V.

VII. Исключением одной N-карбоксиметильной группы из 1-окси-2-N,N-ди-(карбоксиметил)-аминометиларильной комплексообразующей группировки в сочетании с II получен новый металлохромный индикатор, глицинтимоловый синий (VI; 3,3'-ди-(N-карбоксиметиламинометил)-тимолсульфонфталени). Его получение путем конденсации II с формальдегидом и глицином аналогично получению I. Na-соль VI образует темно-бурый порошок, легко растворимый в воде. Первый кислотнощел. переход VI из желтой окраски в красную в сравнении с II (pH 2.8—1.2) смещен в область более низких значений pH. Второй переход окраски VI (желтая — синяя) имеет место в приблизительно той же области pH, как у I; уменьшение интенсивности синей окраски при высоких значениях pH у VI не достаточно четко. Комплексообразующие свойства VI в сравнении с I или же другими аналогичными индикаторами понижены (комплексы образуют  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ ). Начиная с pH 3 VI образует с многочисленными катионами при различных значениях pH темно-синие комплексы. При титровании при помощи р-ра комплексона III (VII) у  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  переходы окраски VI четкие, а у  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  растянутые. Практически важным оказывается прежде всего применение VI для прямого комплексометрич. определения  $\text{Cu}^{2+}$  в кислой среде; для этой цели VI пригоден больше, чем 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол или вариамин-овый синий В, прежде всего благодаря хорошей растворимости Cu-комплекса и четкому переходу окраски. Прием работы. Соответствующий объем 0,05 M р-ра образца ( $\text{CuSO}_4$ ) разводят до 100 мл и прибавляют 1 мл 1 N  $\text{HNO}_3$ , 5—10 капель 0,1%-ного водн. р-ра VI (Na-соль) и 3 мл 20%-ного р-ра гексаметилентетрамина. Интенсивно синий р-р с pH  $\sim 5$  титруют 0,05 M р-ром VII до получения чисто-желтой или изумрудно-зеленой окраски (в зависимости от содержания Cu).  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  мешают. Сообщение IV см. РМХим, 1958, 53348. К. Kámen

60557. Фенолхинолинеин — новый аналитический индикатор. Константы диссоциации. Ивкович, Голубович, Шапер (Фенолхинолинеин, новый аналитический индикатор. Константы диссоциации. Ивкович, Властимир, Голубович, Василије Б., Шапер Радмир П.), Гласник Хем. друштва, 1957, 22, 217—220 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Полученный конденсацией  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  с хинолиновым ангидридом фенолхинолинеин (I) изучен в качестве индикатора при титриметрич. определениях. Константы диссоциации I определяли потенциометрич. и спектрофотометрич. методами. При потенциометрич. методе употребляли спирт. р-р с конц-ией  $5 \cdot 10^{-5}$  M и строили кривую зависимости pH от объема введенного р-ра I. Установлено, что  $K_1 = 2,82 \cdot 10^{-9}$ ,  $pK_1 = 8,55$ ;  $K_2 = 3,25 \cdot 10^{-10}$ ,  $pK_2 = 9,49$ . При спектрофотометрич. методе употребляли р-р I с конц-ией  $2 \cdot 10^{-5}$  M и строили кривую зависимости pH от пропускания (в %) при 270 мμ. Установлено, что  $K_1 = 3,17 \cdot 10^{-9}$ ,  $pK_1 = 8,5$ ;  $K_2 = 2,52 \cdot 10^{-10}$ ,  $pK_2 = 9,60$ . Т. Леви

60558. Сульфопфталениновые индикаторы. Метод получения. Хшонщевский, Косинский (Wskaźniki sulfopftaleinowe. Opracowanie metody otrzymywania. Chrzęszczewski Józef, Kosiński Marian), Zesz. nauk. Univ. łódz., 1957, Ser. 2, № 3, 145—157 (польск.; рез. русск., англ.)

o-Крезолсульфопфталени (I) и тимолсульфопфталени (II) получают конденсацией аммонийной соли сульфобензойной к-ты  $\text{SO}_3\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  (1 моль) с соответствующими фенолами (2 моля) в присутствии  $\text{P}_2\text{O}_5$  (2 моля) при 140—160° в течение 1 часа. Продукт конденсации подвергают перегонке с водяным паром или растворяют в р-ре  $\text{NaHCO}_3$  и осаждают соляной к-той, перекристаллизовывают из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или абс. спирта. Выход 75—80% от теоретического. Бромированием I и II получают пурпур-о-крезолловый и бромтимоловый синий. А. Давыдов

60559. Полярографирование в безводной уксусной кислоте. II. Полярографическое поведение таллия, кадмия, меди, урана и палладия. Чигалик, Симек, Ружичка (Polarografie v bezvodné kyselině octové II. Polarografické chování thallia, kadmia, mědi, uranu a palladia. Číhalík Jaroslav, Šimek Josef, Ružička Jaromír), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1663—1668 (чешск.)

Относительно насыщ. каломельно-ацетатного электрода, потенциал которого относительно нормального водн. каломельного электрода имеет значение — 0,076 в, были найдены следующие потенциалы полу-волн: Tl: 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 0,48 в, насыщ. р-ра ацетата аммония — 0,35 в, насыщ. р-ра ацетата Na — 0,34 в; Cd: 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 0,41 в, насыщ. р-ра ацетата аммония — 0,48 в, насыщ. р-ра ацетата Na — 0,50 в, насыщ. LiCl — 0,63 в; Cu: в большинстве р-ров ток повышается прямо от начала растворения ртути, только в LiCl наблюдаются две волны,  $\text{Cu}^+ - 0,22$  в;  $\text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{U}(4+)$  ацетат Na — 0,32 в; Pd: ток повышается прямо от начала растворения ртути. Большинство в воде нерастворимых комплексных соединений тяжелых металлов с органич. реагентами растворяется, при подходящих условиях, в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в частности комплексы Cu и Pd с 8-оксихинолином и салицилальдоксимом. Определены, напр., следующие потенциалы полу-волн для Pd в присутствии избыточных комплексообразующих в-в в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с 3,5 M ацетатом Na: 8-оксихинолилат Pd — 0,11 в, салицилальдоксимат Pd — 0,33 в. Комплекс, осажденный из водн. р-ров, отфильтровывают и на фильтре растворяют в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . В р-ре определяют металлы полярографич. методом. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 39318. Peter Zuman

60560. Потенциометрическое титрование некоторых органических и неорганических оснований тетрафенилборатом. Кирстен, Берггрен, Нильссон (Potentiometric titration of some organic and inorganic bases with sodium tetraphenylborate. Kirsten Wolfgang J., Berggren Adolf, Nilsson Kjerstin), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 237—240 (англ.)

Органические и неорганич. в-ва, образующие с ионом  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  малорастворимые соединения определенно состава, можно определять потенциометрич. титрованием 0,1 M р-ром  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  в ацетатном буферном р-ре при pH 4,5—5 и начальном потенциале +500 мв. Индикаторным электродом служит Ag-про-волока, а электродом сравнения — каломельный или стеклянный электрод. В некоторых случаях рекомендуется обратное титрование избытка  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  в аликвотной части р-ра после отфильтровывания осадка тетрафенилбората. Титрование  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  ионом  $\text{Ag}^+$  дает заниженные результаты. Галогениды предварительно отделяют пропусканием р-ра через ано-

нит в  $\text{CH}_3\text{COO}$ - форме. Метод применен для определения таких в-в, как  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ , солянокислых анилина, диэтиламина, скоромина и др.

Н. Чудинова

**60561. Экстракция хлорного железа смесью метилизобутилкетона и амилацетата. Классен, Бастигс** (The extraction of ferric chloride with methyl isobutyl ketone and amyl acetate. Claassen A., Bastings L.), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 6, 403—409 (англ.)

Показана возможность колич. экстракции макро- и микроколичеств  $\text{FeCl}_3$  из 7 M HCl смесью метилизобутилкетона и амилацетата (1:1 или 2:1). Коэф. распределения  $\sim 4000$ . В отличие от чистого метилизобутилкетона с этими смесями не наблюдается образования эмульсии. Исследована экстрагируемость 44 элементов.

М. Грачев

**60562. Титрование в неводной среде. Шуманович, Клефлин** (Titracije u nevodenom mediju, Sumanović Klara, Kleflin Zdenka), Farmac. glasnik, 1957, 13, № 7-8, 333—342 (сербо-хорв. яз. англ.)

Краткий обзор современных теорий к-т и щелочей и их использования при ацидиметрич. титровании в неводных средах. Даны примеры применения этих методов титрования для колич. определения фармацевтич. препаратов. Библи. 53 назв.

В. Я.

**60563. Титрование в неводной среде. Фикс** (Titulaciones en medios no acuosos. Fix P. P.), An. Direcc. nac. quim., 1956, 9, № 18, 58—61 (исп.)

Обзор. Библи. 33 назв.

А. Бусев

**60564. Титрование в неводной среде. Делатт** (La titration en milieu anhydre. Delatte M. F.), Ingr. chimiste, 1957, 39, № 207, 43—48 (франц.)

Основы метода.

А. Бусев

**60565. Титрование в неводных растворителях. Беккетт, Тинли** (Titolazioni in solventi non acquosi. Beckett A. H., Tinley E. H.), Chimica, 1958, 34, № 2, 51—54 (итал.)

Обзор. Библи. 47 назв.

А. Бусев

**60566. Высококачественное титрование. Бервенмарк** (Högfrekvenstitrering. Bergenmark H.), Farmac. revy, 1958, 57, № 18, 323—330 (шведск.)

Основы метода.

А. Бусев

**60567. Применение ионообменной, осадочной и распределительной хроматографии в анализе некоторых катионов металлов, алкалоидов и сульфонамидов. Шемякин Ф. М.**, Сб. научн. работ. Моск. фармацевт. ин-т, 1957, 1, 417—429

Обзор. Библи. 40 назв., из них 26 — работы автора.

Е. Агеев

**60568. Новое в спектральном анализе. Кринов** (Новост в спектралния анализ. Кринов М.), Рационализация (Бълг.), 1957, 7, № 12, 15—19 (болг.)

**60569. Применение временной развертки для спектрального анализа. Бардоц** (Time-resolved spectroscopy in spectrochemical analysis. Bardocz A.), Appl. Spectroscopy, 1957, 11, № 4, 167—173 (англ.)

С помощью вращающегося на оси синхронного мотора сферич. зеркала получают на фотопластинке спектрографа временную развертку искрового разряда. Электронный искровой генератор с помощью дополнительного фотоэлектрич. устройства включается через каждый поворот зеркала на  $360^\circ$ . Поэтому на фотопластинке фотографируется развертка одного и того же разрядного цуга. Каждая точка вдоль высоты спектральной линии соответствует определенному времени разряда. Длительность одного разряда 45 мсек. Щель, установленная непосредственно около аналитич. промежутка, позволяет выделять излуче-

ние определенной части разряда (прикадной, центральной и т. д.). Скорость вращения зеркала 50 об/сек, соответственно этому число искровых разрядов в 1 сек. равно 50. Исследование временного изменения излучения жесткого искрового разряда (0,01 мф, 20 000 в, остаточная индуктивность) показывает, что в начале искрового разряда происходит значительное сплошное излучение. Вдоль разрядного цуга наблюдается периодич. изменение интенсивности излучения, соответствующее колебательному характеру искрового разряда. Время одного полного колебания 2,14 мсек. Периодич. характер излучения более заметен для искровых линий элементов, чрезвычайно чувствительных к изменениям энергии разряда. Точные измерения показывают значительное уширение линий в начальный период разряда (2—3 мсек.), обусловленное повышенным давлением плазмы. Кроме того, наблюдаются штарковское уширение и сдвиг линий. Измерение контура линий показывает, что самопоглощение значительно возрастает к концу разряда. На основе указанных исследований можно производить выбор аналитич. линий для спектрального анализа с точки зрения получения наилучшей воспроизводимости, уменьшения фона, самопоглощения и т. д. Для этого с помощью промежуточного изображения выделяют определенный участок развертки, которым и освещают щель спектрографа. Возможность полного отделения фона позволяет использовать для колич. анализов жесткий искровой разряд, дающий хорошую точность анализа. Предварительные эксперименты показывают, что относительная ошибка в воспроизводимости результатов составляет для Cu, Mn, Si, Mg и Fe в Al  $\sim 1,9\%$ . Фотографируя отдельно первоначальную фазу горения искры, можно использовать сплошной фон спектра в качестве внутреннего стандарта. В этом случае ошибка составляет в среднем 1,8%.

Б. Лыко

**60570. Взаимодействие бета-частиц с материей. Мюллер** (Interaction of beta particles with matter. Müller Ralph H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 969—975 (англ.)

Систематические и точные измерения с помощью довольно простого эксперим. устройства в строго воспроизводимых условиях обратного рассеяния (ОР)  $\beta$ -частиц радиоизотопа  $\text{Y}^{90}$  ( $E_\beta = 2,18 \text{ Мэв}$ ) от большого числа индивидуальных хим. элементов (главным образом металлов) подтвердили существование связи между величиной ОР и атомным номером элемента Z, а также периодичность этой функции. Величина ОР хим. элементов в твердом состоянии является прерывной функцией Z, притом функцией строго линейной в пределах каждого из шести периодов (кроме 1-го) периодической системы. Эмпирич. линейные ур-ния вида  $\text{ОР} = aZ + b$  (ОР выражается в % к величине первичного  $\beta$ -излучения источника, а a и b — константы) позволяют вычислять с большей точностью ОР не только для твердых хим. соединений, включающих элементы, находящиеся при обычных условиях в твердом состоянии, но, вводя «условное твердое состояние» жидких или газообразных элементов, и для любых твердых или жидких хим. соединений или р-ров. Если при этом элементы, входящие в состав данного хим. соединения принадлежат к одному и тому же периоду, то ОР от их соединений определяется простым суммированием произведений ОР от каждого индивидуального элемента на весовую долю этого элемента в соединении. Если же элементы принадлежат к разным периодам, то ОР от их соединений определяется с помощью общего ур-ния  $\text{ОР} = az + b$ , где a и b — те же константы, а z представляет собой эффективное значение атомного номера, равное сумме произведений из отдельных Z на весовую долю



каждого из элементов, входящих в соединение. Напр., для соединений типа  $B_n C_m Z$  будет равно:  $\bar{Z}_{B_n C_m} = [n \times (A_B \cdot z_B) + m (A_C \cdot z_C)] / M_{B_n C_m}$ , здесь  $A_B$  и  $A_C$  — атомные веса  $B$  и  $C$ , а  $M_{B_n C_m}$  — мол. вес их соединения.

При подстановке вычисленного по этой ф-ле значения  $Z$  в общее ур-ние берут те значения констант  $a$  и  $b$ , которые отвечают периоду, в котором окажется  $\bar{Z}$ . Аналогично можно определять ОР для отдельного элемента по значению ОР для твердого соединения, если ОР для остальных элементов, входящих в состав соединения, уже известны. При определении ОР для органич. соединений, содержащих  $H$ , вычисление несколько осложняется тем, что ОР для  $H$  (в условном твердом состоянии) имеет аномальное и притом отрицательное значение. Наблюдающееся в результате этого явления уменьшение ОР от  $H$ -содержащих соединений строго пропорционален числу атомов  $H$ , входящих в такие соединения. Это обстоятельство позволяет вычислять ОР от органич. соединений по общим правилам, внося затем поправку на число присутствующих в соединении атомов  $H$ . Интересно отметить, что ОР от  $D$  отличается от ОР от  $H$ , что может быть использовано для раздельного определения тяжелой и легкой воды, полиэтилена и дейтерополиэтилена и др. Автор измерил экспериментально ОР для 36 элементов и вычислил с помощью выведенных из полученных данных эмпирич. ур-ний величины ОР от 85 элементов (от  $Z$  2 до  $Z$  86), включая все инертные газы, но исключая радиоактивные элементы конца периодич. системы, для которых затруднительна эксперим. проверка из-за их большой радиоактивности. Точность полученных значений ОР весьма велика и не уступает точности, с которой известны в настоящее время атомные веса. Несмотря на зависимость получаемых экспериментально величин от геометрии измерения в счетной камере, вследствие высокой точности и воспроизводимости они будут полезны при разработке общей теории рассеяния  $\beta$ -частиц материей.

А. Горюнов

60571. Ускоренный анализ смесей, содержащих аммиак и метиламины. Алексеев Н. Ф., Якобсон Л. Г., Двинянина М. П., Лаврентьева Н. Г., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 283—287

В одной порции солянокислого р-ра, содержащего  $NH_4Cl$  (I),  $(CH_3)_2NH_2Cl$  (II),  $(CH_3)_2NH_2Cl$  и  $(CH_3)_3NHCl$ , определяют II полиграфически или гидразиновым методом. Порцию р-ра выпаривают досуха, остаток обрабатывают 50 мл бутанола (III), оставший р-р фильтруют, осадок промывают с помощью III. Фильтр с осадком I подсушивают при  $\sim 100^\circ$ , осадок растворяют в горячей воде и в мерной колбе емк. 500 мл водой разбавляют до метки. К 100 мл полученного р-ра добавляют 30 мл нейтрального по фенолфталеину (IV) формалина и титруют 0,5 н. NaOH, применяя IV в качестве индикатора. Содержание  $NH_3$  (в г/л) рассчитывают по ф-ле  $(85a + 2,516B)/D$ , где  $a$  — расход 0,5 н. NaOH,  $D$  — объем взятой аликвотной части р-ра,  $B$  — общее кол-во III, израсходованное на экстракцию. Второй член в числителе — поправка на растворимость I в III. Бутанольный экстракт в делительной воронке встряхивают с 50 мл воды, отделяют водн. слой и повторяют извлечение. Соединения вытяжки в мерной колбе емк. 250 мл разбавляют водой до метки. В аликвотной части полученного р-ра определяют  $CH_3NH_2$  с помощью  $CHCl_3$  или по Ван-Слайку. Если содержание  $NH_3$  в р-ре  $< 0,25$  г/л, то отделение I с помощью III не производят и  $NH_3$  определяют по методу Леона осаждением кобальтинитритом натрия. Методика хроматографич. определения  $(CH_3)_3N$  (Фукс Н. А., Раппопорт М. А.,

Докл. АН СССР, 1948, 60, 1219) несколько видоизменена. Вымывание  $(CH_3)_3N$  производится бензолом. Перед хроматографированием мешающие примеси (неаминного характера) удаляют выпариванием. Хроматографируют не свободные основания, а их хлоргидраты. Относительная ошибка определения  $NH_3$  и метиламинов  $\leq 3,0$  и  $\leq 5,4\%$  соответственно. Продолжительность полного анализа  $\sim 3$  часа.

А. Немодрук

60572. Экспресс-методы для аналитической лаборатории. I. Определение сахара. II. Определение извести. Хан (Schnellverfahren für das Untersuchungslaboratorium. I. Saccharinnachweis — II. Kalkbestimmung. Hahn F. L.), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 4, 259—260 (нем.)

I. Специально приготовленную  $MgO$ -бумагу помещали в эфирный р-р сахара и после просушивания определяли ориентировочное содержание сахара на пробой на язык.

II. Известь смешивали с сахаром, растворяли в 40—45%-ном водн. р-ре спирта, добавляли фенолфталеин, 0,1 н. NaOH до заметного покраснения и титровали при помощи HCl.

Е. Агеев

## АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор Ф. П. Судаков

60573. Исследование некоторых аналитически важных реакций методом физико-химического анализа. Шемякин Ф. М., Сб. научн. работ. Моск. фармацевт. ин-т, 1957, 1, 431—440

Обзор работ, выполненных автором совместно с сотрудниками. Библ. 34 назв.

Ф. Судаков

60574. Осаждение металлов моно- и диметиларсоновой кислотами. Пич (Metallfällungen mit Mono- und Dimethylarsinsäure. Pietsch R.), Mikrochim. acta, 1958, № 2, 220—224 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучены аналитич. свойства монометиларсоновой (I) и диметиларсоновой к-т (II). Осаждение ионов металлов (ИМ) производили 0,02 М р-рами I и II (во всех случаях применяли 15-кратный избыток I и II). Из 41 исследованного ИМ только  $Fe^{3+}$  образует с I труднофильтруемый осадок; все остальные ИМ образуют легкофильтруемые осадки. В случае II труднофильтруемые осадки образуют  $Zr^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Sn^{4+}$ . Окраски осадков, образуемых ИМ с I и II, всегда совпадают между собой для отдельного ИМ, за исключением осадков, образуемых  $UO_2^{2+}$  и  $Co^{2+}$ . Определены pH начала осаждения отдельных ИМ. Установлено, что I осаждает ИМ при более низких pH по сравнению с II. Особенно большое различие в pH начала осаждения с помощью I и II характерно для  $Ce^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Y^{3+}$ . Многие ИМ, для которых взаимодействие с фениларсоновой к-той является характерным ( $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ), осаждаются посредством I только частично.

А. Немодрук

60575. Метод осаждения гидроокисей при постоянном pH. Принцип и применение в микроанализе хрома и молибдена. Танака (Méthode de précipitation à pH constant des oxydes hydratés: principe et applications en microanalyse du chrome et du molybdène. Tanaka Motoharu), Mikrochim. acta, 1958, № 2, 204—211 (франц.; рез. нем., англ.)

Изучены 2 варианта осаждения гидроокисей  $Fe(3+)$  и  $Mn(4+)$  при постоянном pH: 1) разрушение растворимого комплекса в забуференной системе нагреванием или окислением (или тем и другим одновременно) и 2) окисление или восстановление осаждаемого иона с изменением растворимости его

соединений. Постоянство pH во время осаждения поддерживали добавлением смесей 1 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 1 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  или 1 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 1 н.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Осаждение производили в приборе, состоящем из двух сообщающихся цилиндров, стеклянных сосудов, один из которых снабжен пористым стеклянным фильтром для отфильтровывания осадка, а 2-й заканчивается краном для эвакуирования. Прибор помещали в термостат с т-рой 80°. В одном из методов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (I) осаждали из забуференного р-ра  $\text{FeSO}_4$  в присутствии Mo или Cr в качестве микрокомпонента; окисление осуществляли забуференным 1%-ным р-ром гипохлорита Na. В этих условиях Mo количественно соосаждается с I при pH < 4 и вовсе не соосаждается при pH > 9. При промежуточных значениях pH Mo распределяется между осадком и р-ром. Во 2-м методе I осаждали нагреванием до 80° р-ра комплекса  $\text{Fe}(3+)$  с формальдоксимом, pH которого добавлением 1 н. NaOH устанавливали на уровне 8. Перед нагреванием в р-р вводили по 10 γ микрокомпонента (Mo или Cr), соосаждение которого исследуется. При этом методе, осадок I также не захватывает Mo при pH > 9; Cr количественно соосаждается при pH 8,2—9,5. 3-й метод осаждения I основан на разрушении этилендиаминтетраацетатного комплекса  $\text{Fe}(3+)$  нагреванием его р-ра с pH 3 в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Перед нагреванием вводили 10 γ Mo или Cr в соответствующем буферном р-ре. При этом методе Mo не соосаждается с I при pH 3,8—4,1, что автор объясняет образованием пермолибдатов. Cr полностью остается в р-ре при pH > 8,2 и лишь частично захватывается осадком в более кислых средах. Осадок  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , осаждающийся при взаимодействии  $\text{MnSO}_4$  с  $\text{KMnO}_4$ , нацело захватывает Mo при pH < 5,3. При pH > 10 Mo с  $\text{MnO}_2$  не соосаждается. Описанные явления можно использовать для концентрирования микрокомпонентов и их колич. выделения из р-ров. Н. П.

60576. Синтез и аналитическое изучение цветных реактивов. III. Взаимодействие фталенинкомплексон с щелочноземельными элементами. IV. Взаимодействие о-сульфо-о'-оксиназосоединений с кальцием, магнием и барием. V. Взаимодействие о-трихлорметил-о'-оксиназосоединений с щелочно-земельными элементами и торием. Эми, Тозэй, Вада, Мията. VI. Взаимодействие антрахиноновых соединений с борной кислотой. Эми, Тозэй, Харада (Emi Koichi, Toei Kyoji, Wada Tsuguo, Miyata Haruo, Harada Kikuko), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 974—976; 977—978; 979—980; № 9, 1299—1305 (японск.)

III. Установлено, что фталенинкомплексон, состоящий из остатков крезолфталена, иминодиуксусной к-ты и муравьиного альдегида, с щел.-зем. элементами (ЩЗЭ) образует соединение красного цвета. Авторы, применяя различные трифенилметановые красители вместо крезолфталена, синтезировали несколько соединений, дающих с ЩЗЭ, подобно указанному фталенинкомплексону, цветные р-ции. Наличие в молекуле соединений метильной и изопропильной групп, а также хлора в орто-положении по отношению к OH-группе фенола обуславливает образование окрашенных продуктов при взаимодействии этих соединений с ЩЗЭ. Определены открываемые минимумы для  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  со всеми синтезированными и изученными соединениями.

IV. Установлено, что о-сульфо-о'-оксиназосоединения в присутствии  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  изменяют свою окраску при pH 11—13 из красной в желто-оранжевую. В качестве индикаторов для ЩЗЭ, за исключением  $\text{Ca}^{2+}$ , эти соединения применить трудно, так как изменение окраски происходит нечетко.

V. Установлено, что о-трихлорметил-о'-оксиназосоединения и о-метил-о'-оксиназосоединения в присутствии ЩЗЭ изменяют свою окраску при pH 11—13. Среди этих соединений 2-(о-трихлорметилфенилаз)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота в присутствии ЩЗЭ изменяет свою окраску из розовой (в кислой среде) в темно-красную при pH 11; в присутствии  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  изменение окраски происходит при pH 5—6, 3—4 и 1—2 соответственно.

VI. Установлено, что наличие в молекулах оксиназосоединений OH-группы при 1-м углеводе обуславливает цветную р-цию этих соединений с борной к-той.  $\text{NH}_2$ -группа не играет роли при образовании окрашенных продуктов; аминантрахиноновые соединения не дают цветной р-ции с борной к-той. Среди азоантрахиноновых соединений цветные р-ции с борной к-той дают такие к-ты, как R-кислота и H-кислота. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 46368.

Рим Су Б.

60577. Исследование бихромата таллия и его применение в количественном анализе. Башилов Н. И., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 2, 289—292

Исследованы водн. системы, состоящие из  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{CrO}_3$ , а также из  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CrO}_3$ . Установлено, что  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  является инконгруэнтно растворимым соединением, полностью осаждающимся из р-ров избытка  $\text{CrO}_3$ .  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  нерастворим также в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и ацетоне. Полученные при фазовом дифференциальном термич. анализе термограммы  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , тщательно отделенного от маточного р-ра с помощью фильтра, и  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , промытого ацетоном или спиртом, оказались идентичными. Термограмма  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , промытого водой и лишь затем ацетоном, характеризуется небольшим дополнительным эндотермич. эффектом, свидетельствующим о разложении  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  во время его промывания под воздействием воды на  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{CrO}_3$ . Разработан метод определения  $\text{Ti}^{4+}$ , основанный на осаждении его в форме  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с помощью  $\text{CrO}_3$  из р-ров, содержащих до 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или  $\text{HNO}_3$ ). Конц-ия  $\text{CrO}_3$  в конечном р-ре должна быть ~1%. Применение  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  для осаждения  $\text{Ti}^{4+}$  вместо  $\text{CrO}_3$  приводит в большинстве случаев к завышенным результатам. Определение  $\text{Ti}^{4+}$  с использованием  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  может быть осуществлено также косвенным титриметрич. методом (титрование  $\text{Cr}(6+)$  в полученном осадке). Осаждение  $\text{Ti}^{4+}$  в форме  $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  возможно в присутствии всех металлов, не образующих с  $\text{CrO}_3$  (в условиях определения) нерастворимые хроматы. Ошибка определения  $\text{Ti}^{4+}$  ≤ 0,3%. А. Немодур

60578. Применение ионообменной хроматографии в анализе рассеянных элементов. Шкробов Э. П. В сб.: Материалы Совещания по применению ионного обмена в цветн. металлургии. М., 1958, 83—87

Метод ионообменной хроматографии применен для отделения Re, Ti и In от элементов, мешающих их аналитич. определению. Для отделения Re от In исследуемый р-р с pH 2,5 пропускают через колонку со смолой СБС или сульфоглем; при этом Mo количественно сорбируется смолой, а Re нацело переходит в фильтрат. Сорбируемость Mo на смоле СБС 50 раз выше, чем на сульфогле, который обладает более слабо выраженными восстановительными свойствами. Для отделения Ti от Sb использовано 2 метода: фильтрование цел. р-ров в присутствии добавочной к-ты и фильтрование слабых р-ров в присутствии винной или лимонной к-ты и пирофосфата Na. Образующиеся в 1-м методе антимонониты в 2-м методе — комплексы анионного характера не сорбируются смолой СБС. Для отделения In от мешающих эл. вводят в колонку к-ту, образующую с In комплекс, сорбируемый смолой СБС. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 46368.



ших элементов использована его способность образовывать катионные комплексы с сульфосалициловой к-той; мешающие элементы образуют с этим комплексобразующим реактивом анионные комплексы, не сорбируемые катионитом. После хроматографич. разделения Re определяют роданидным методом, Ti — по р-ции с кристаллич. фиолетовым, In — по флуоресценции оксифинолината. Эти методы применены для анализа производственных пылей.

**Н. П. 60579. Исследование Sc(3+) и V(4+) с применением анионного обмена. Разделение скандия, ванадия и титана.** Уолтер (Anion exchange studies of Sc(III) and V(IV). Separation of scandium, titanium and vanadium. Walter Robert I., J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 1, 58—62 (англ.).

Установлено, что анионит дауэкс-1 в форматиной форме интенсивно сорбирует из  $10^{-4}$  M р-ра HCOOH, содержащего оксалат или цитрат Na, следовые кол-ва Sc(3+) и V(4+) в форме соответствующих анионных комплексов этих элементов. В отличие от Sc(3+), V(4+) образует также сильно сорбируемые анионные комплексы с карбонат- и фтор-ионами. Введением добавок HCl к  $H_2C_2O_4$  достигается селективное извлечение компонентов смеси из ионообменной колонки: в присутствии HCl Sc(3+) сорбируется смолой гораздо слабее, чем V(4+). На этом основывается отделение обоих элементов друг от друга и от Ti(4+). Р-р следовых кол-в Sc(3+) + V(4+) и 5 мг Ti(4+) в 0,1 M  $H_2C_2O_4$  пропускают через колонку длиной 10 см и сечением 0,209 см<sup>2</sup>, а затем элюируют Sc смесью 0,1 M HCl + 0,1 M  $H_2C_2O_4$ . После извлечения Sc элюируют V, применяя смесь 0,1 M  $H_2C_2O_4$  + 0,4 M HCl. Оба элюента не изменяют положения полюсы Ti в колонке. Ti элюируют 0,1 M р-ром HCl. Кривые элюирования не перекрываются. С аналогичной эффективностью разделяются смеси, содержащие по 5 мг каждого элемента.

**Н. Полянский 60580. Применение сорбента целлюлозы для отделения титана от суммы ниобия и тантала и для разделения последних.** Борнеман И. Д., В сб. Материалов Совещания по применению ионного обмена в цветн. металлургии. М., 1957, 80—82

Для отделения Nb + Ta от Ti использована колонка длиной 20 см, заполненная на высоту 15 см капилляр из смеси целлюлозы с 15%-ным р-ром HF в метилэтилкетоне (I). Анализируемый минерал растворяют в HF, упаривают до ~6 мл и полученный р-р впитывают в тампон из целлюлозы, который помещают на верх колонки и элюируют Nb и Ta пропусканием 400 мл 15%-ного р-ра HF в I. Из элюата I удаляют выпариванием на водяной бане, а остаток, содержащий лишь небольшое кол-во Ti, прокачивают и взвешивают. Метод применен для определения суммы Nb + Ta в синтетич. смесях, шлаках, породах и различных минералах. Для разделения Nb и Ta применяют колонку длиной 30 см, подготовленную вышеописанным способом. Та элюируют с помощью I, насыщенного водой, а Nb с примесью ~4% Ta вымывают с помощью I, содержащего 12,5% HF. Nb при этом вымывается не количественно; 15—20% Nb остается в колонке.

**Н. Полянский 60581. Анионообменное разделение йододедующих анионов.** Гуд, Пурди, Хёринг (The anion-exchange separation of iodine anions. Good Mary L., Purdy Maud B., Hoering Thomas), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 1, 73—75 (англ.).

Для разделения следовых и миллиграммовых кол-в смесей йодид-йодат и йодид-перйодат использована колонка диам. 12 мм, заполненная слоем (50 см) амберлита IRA-400 в OH-форме. Пропусканием 1 M  $HNO_3$  смолу переводят в нитратную форму, промывают водой до нейтр. р-ции фильтрата и пропусканием ще-

лочи pH содержащейся в колонке жидкости устанавливают на уровне 10,5. Меченые формы йододедующих анионов готовят разбавлением радиоактивного йодида изотопным носителем в форме йодида. Последний окисляют до йодата действием избытка  $KClO_3$ , а до перйодата — пропусканием  $Cl_2$  через щел. р-р. Полученные р-ры, pH которых устанавливают на уровне 10,5, пропускают через колонку, которую затем промывают 200 мл р-ра щелочи с pH 10,5 и 1000 мл 1 M  $KNO_3$  с тем же pH. Максимум на кривой элюирования для йодата и перйодата имеет абсциссу 25—70 мл 1 M  $KNO_3$ . Максимум активности для йодида лежит в пределах 300—1000 мл 1 M  $KNO_3$ . Описанный способ обеспечивает четкое разделение йодат-йодидных и перйодат-йодидных смесей. Хим. выход при последующем титриметрич. определении анионов составляет ~95%.

**Н. Полянский 60582. Автоматический кондуктометрический анализ. Сообщение I. Определение соляной кислоты и хлористого алюминия.** Худякова Т. А., Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, № 5, 37—46

Описан метод определения  $AlCl_3$  и HCl при их совместном присутствии, а также в присутствии  $CaCl_2$  и  $MgCl_2$ , основанный на автоматич. кондуктометрич. титровании р-рами буры или щелочи с применением специально сконструированного прибора с самопишущим милливольтметром постоянного тока (приведена схема прибора). К смеси различных кол-в 0,228 н.  $AlCl_3$  и 0,1 н. HCl, разбавленной водой до 50 мл, во вращающейся ванне для титрования прибавляют 0,1278 н. р-р буры со скоростью 10 капель за 13,8 сек. (15 мл за 8 мин. 2 сек.) из сосуда Мариотта и через каждые 7—6 сек. фиксируют показания милливольтметра, наносимые на бумажную перфорированную ленту шириной 120 мм и скоростью перемещения 2 см/мин. На основании полученных кривых определяют время титрования до точки излома кривой и строят калибровочный график (имеющий прямой характер) в координатах время титрования — кол-во  $AlCl_3$ . Установлено, что время титрования 1 мг  $AlCl_3$  уменьшается с разбавлением р-ра (что объяснено уменьшением основности образующегося осадка под влиянием  $Cl^-$ ), а время титрования 1 мг HCl (при постоянной конц-ии ее в р-ре, равной 0,02 н.) не зависит от кол-ва  $AlCl_3$ . При анализе смесей, 0,09—0,06 н. по  $AlCl_3$  и 0,03—0,02 н. по HCl, ошибка определений  $\leq 1\%$ . Присутствие в титруемом р-ре  $MgCl_2$  и  $CaCl_2$  несколько уменьшает время титрования 1 мг  $AlCl_3$  (что вызывает необходимость введения указанных солей в стандартные р-ры при определении  $AlCl_3$ ), но не влияет на титрование HCl. Описанный метод применим для анализа сточных вод, содержащих бензол, изопропилбензол и полиалкилбензол. В этом случае 10 мл профильтрованной анализируемой воды разбавляют водой до 50 мл и титруют кондуктометрически 0,315 н. р-ром NaOH со скоростью 10 капель р-ра за 13,2 сек. (или 15 мл р-ра за 7 мин. 36 сек.). Содержание Al рассчитывают по ф-ле:  $Q = 100 \cdot K(t_2/t_1)$ , где Q — содержание Al в г/л, K — содержание Al в г в 10 мл воды,  $t_1$  — время титрования стандартного р-ра в секундах,  $t_2$  — время титрования анализируемого р-ра в секундах. Этим методом возможно определение HCl в конц-ии  $\geq 0,001$  н. в присутствии 0,03 н.  $AlCl_3$ . Р. Моторкина

**60583. Меркуриметрическое титрование с помощью окислительно-восстановительных индикаторов. II. Определение роданида, цианида и двухвалентной ртути.** Богнар (Mekurimetriás titrálások redoxi indikátorokkal. II. A rodanid-, cianid-, illetve higany (II)-ion meghatározása. Bognár János), Magyar kém. folyóirat, 1958, 64, № 1, 37—40 (венг., рез. нем.).

Разработанный в сообщении I (РЖХим, 1958, 32163) метод установления конечной точки меркуриметрич. титрования применен при определении  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$  и  $\text{Hg}^{2+}$ . При определении  $\text{SCN}^-$  к 50 мл анализируемого кислого (4–12 н. по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) р-ра прибавляют индикатор — 1 каплю 0,02 М  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  + + 0,2 мл 0,1%-ного ксиленового синего VS — и титруют 0,02–0,1 н. р-ром  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  при 20°. При конц-ии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 н. следует брать больше  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Мешают  $\text{Co}^{2+}$  (> 450 мг/л),  $\text{Ni}^{2+}$  (> 300 мг/л),  $\text{NO}_3^-$  (> 0,5 н.) и  $\text{Cu}^{2+}$ . При определении  $\text{Hg}^{2+}$  к анализируемому р-ру прибавляют избыток  $\text{SCN}^-$ , который определяют затем обратным титрованием р-ром  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Цианиды определяют аналогично роданидам. Ошибка определения во всех случаях ~ 0,2%. И. Криштофори

60584. Фотометрическое титрование различных восстановителей феррицианидом калия в щелочных растворах в присутствии четырехокиси осмия в качестве катализатора. Бапат, Татвавади (Colorimetric titrations of various reductants with alkaline potassium ferricyanide in presence of osmium tetroxide as a catalyst. Barpat M. G., Tatwawadi S. V.), J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1956–1957 (1957), 7, № 2, 235–248 (англ.)

Разработан метод фотометрич. титрования  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  р-рами тиосульфатов, селенитов, тиомочевины, арсенитов и гидразина в щел. р-рах с применением  $\text{OsO}_4$  в качестве катализатора. 8–10 мл ~ 0,3 н.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  вносят в кювету фотометра, прибавляют 25–50%-ный р-р КОН (до общей конц-ии КОН 4–10%), 2–3 капли 0,25%-ного р-ра  $\text{OsO}_4$  в 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и при перемешивании титруют фотометрически (синий светофильтр с максимумом пропускания в области 450–500 мμ) одним из перечисленных восстановителей. При этом желтая окраска  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  вследствие его восстановления ослабевает вплоть до полного обесцвечивания. Конечную точку титрования находят графически по уменьшению оптич. плотности титруемого р-ра. При титровании  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  окисляется до  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$  — до  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}$  — до  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ ,  $\text{AsO}_2^-$  — до  $\text{AsO}_4^{3-}$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$  — до  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При обратном титровании хорошие результаты получаются в случае тиосульфатов и тиомочевины, а также в случае селенитов при не слишком малых кол-вах последних. Конечную точку титрования находят графически по увеличению оптич. плотности титруемого р-ра. Разработан также метод титрования  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  с помощью  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; конечную точку титрования в этом случае определяют по возрастанию оптич. плотности титруемого р-ра за счет образования  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Образующийся  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  может быть также оттитрован одним из вышеуказанных восстановителей. При определении  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  для завершения окисления  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  до  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  применяют избыток  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , который затем устраняют добавлением селенитов, и образующийся  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  титруют арсенитом в отсутствие  $\text{OsO}_4$ . Ошибка титрования во всех случаях 2–3%. А. Немодрук

60585. Титриметрическое определение калия после осаждения в форме тетрафенилборкалия. Мевель, Лакрюш (Dosage volumétrique du potassium après précipitation à l'état de tétraphénylborure. Mével N., Lacroche B.), Mikrochim. acta, 1958, № 2, 241–247 (франц.; рез. нем., англ.)

Описан метод, основанный на осаждении К в форме  $\text{K[B(C}_6\text{H}_5)_4]$  (I), растворении I в ацетоне, связывании аниона  $[\text{B(C}_6\text{H}_5)_4]^-$  в труднорастворимый  $\text{Ag[B(C}_6\text{H}_5)_4]$  действием избытка  $\text{AgNO}_3$  и оттитровывании непрореагировавшего  $\text{AgNO}_3$  по Фольгарду. К анализируемому р-ру, содержащему 1–50 мг К<sup>+</sup>, прибавляют 0,1 н. NaOH или 5%-ную  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 5–6, нагревают до 70°, прибавляют 3 капли 0,1 М

$\text{AlCl}_3$  и 3%-ный р-р  $\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]$ , порциями по 10 мл, каждый раз контролируя полноту осаждения I по появлению осадка  $\text{NH}_4[\text{B(C}_6\text{H}_5)_4]$  (II) при взаимодействии капли испытуемого р-ра с каплей 10%-ного  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , и охлаждают. Осадок I отфильтровывают через фильтрующий тигель № 4, быстро промывают 3 раза холодной водой, растворяют в 30 мл ацетона и промывают фильтр новой порцией ацетона 15–20 мл. К полученному р-ру прибавляют 20 мл 0,1 н.  $\text{AgNO}_3$ , перемешивают, разбавляют водой до 100 мл, подкисляют азотной к-той до pH 1 и быстро оттитровывают непрореагировавший  $\text{AgNO}_3$  по Фольгарду. Катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  при умеренной конц-ии не мешают определению К; мешают  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ . Мешающее влияние небольшого кол-ва  $\text{NH}_4^+$  (до 20 мг) устраняют добавлением большого избытка формальдегида. В присутствии большого кол-ва  $\text{NH}_4^+$  анализируемый р-р подщелачивают р-ром NaOH и удаляют  $\text{NH}_3$  кипячением. Для регенерации реактива из фильтрата после отделения I непрореагировавший анион  $[\text{B(C}_6\text{H}_5)_4]^-$  осаждают в форме II. Осадок  $\text{Ag[B(C}_6\text{H}_5)_4]$  переводят в II действием  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . II переводят затем в  $\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]$  действием небольшого избытка NaOH с последующим удалением  $\text{NH}_3$  кипячением. Н. Полянски

60586. Определение меди методом УФ-спектрофотометрии. Нодзакки (Nozaki Tôgu), Нихон какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1247–1251 (японск.)

Установлено, что Cu при конц-ии 1,3–38 γ/мл можно определять спектрофотометрированием при 270 мμ в среде 1,5 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с pH 13,5 или в среде 6 н. HCl; в последнем случае ошибка определения составляет 1,5 γ/мл Cu.

60587. Спектрофотометрическое определение меди в металлах с помощью неокупроина. Исехара, Тагучи (Ishihara Yoshihira, Taguchi Yasuro), Бунсэки какаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 9, 588–589 (японск.)

Неокупроин (2,9-диметил-4,10-фенантролин), образующий с Cu комплексное соединение желтого цвета, применен для фотометрич. микроопределения Cu в различных металлах: свинце, кадмии, цинке, висмуте и олове. Установлено, что максимум светопоглощения хлороформного р-ра этого комплексного соединения находится в области 445–460 мμ. Закон Бера соблюдается в широких пределах конц-ии Cu; оптич. плотность окрашенного р-ра постоянна во времени при pH 4–10. Присутствие любых кол-в Zn, Cd, Pb и Bi, а также 1 мг (на 2 γ Cu) Al, As, Co, Cr, Fe, Ge, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Se, Sn, Te, Ti, V, W и Zr не мешает.

60588. Полумикрометод испытания нитрата серебра, цианида ртути (2) и основного нитрата висмута на соли меди (2) с применением флотации. Белоусова А. Г., Сб. научн. работ. Моск. фармацевт. ин-т, 1957, 1, 53–56

Изучена флотуемость ряда малорастворимых соединений  $\text{Cu}(2+)$ , имеющих аналитич. значение, с целью использования полученных результатов для разработки полумикрометода испытания некоторых фармацевтич. препаратов (нитрат Ag, цианид  $\text{Hg}^{2+}$  и основной нитрат Bi). Для образования осадков использованы:  $\text{H}_2\text{S}$ , NaOH,  $\text{Na}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , гидразин (в щел. среде), пиридин (в присутствии KSCN), этилксантогенат К, бензоиноксим (I) (в аммиачной среде в присутствии тартрата К—Na) и оксигинолин (в среде ацетатного буферного р-ра), а в качестве флотирующих жидкостей использованы: диэтиловый эфир и изобутиловый и изоамиловый спирты. Полученные результаты сведены в таблицу. Для дробного



открытия  $\text{Cu}(2+)$  наиболее пригоден I, так как в этом случае мешающие катионы легко можно удалить осаждением хлоридом и сульфатом аммония. На основании результатов специально выполненных опытов разработана следующая методика открытия  $\text{Cu}^{2+}$ . 0,2 г испытуемого препарата помещают в пробирку диам. 8 мм, растворяют в 1 мл воды или 2 н.  $\text{HNO}_3$ , прибавляют 1 мл р-ра, содержащего в 1 л по 2 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , перемешивают, центрифугируют (при наличии осадка) и прозрачный центрифугат сливают в другую пробирку диам. 8 мм. К этому центрифугату или непосредственно полученному прозрачному р-ру прибавляют 1 мл насыщ. р-ра тартрата  $\text{K}-\text{Na}$ , по каплям  $\text{NH}_4\text{OH}$  до слабого запаха и 1 мл 0,1%-ного спирт. р-ра I, перемешивают, выдерживают 1—2 мин., прибавляют 1 мл диэтилового эфира, перемешивают и отстаивают. В присутствии  $\text{Cu}^{2+}$  в эфирном слое наблюдается осадок зеленого цвета. Открываемый минимум  $\text{Cu}^{2+}$  0,18—0,06  $\mu$ . При применении метода флотации значительно повышается чувствительность и избирательность открытия  $\text{Cu}^{2+}$  и уменьшается расход ценных препаратов на испытание.

Ф. Судаков  
60589. Технический анализ. Гульдэн (Analysis for industry. Goulden R.), Industr. Chemist, 1958, 34, № 397, 137—138; № 398, 200—202 (англ.)

Обзор фотометрич. методов определения Ag. Библ. 56 назв.

Ф. Судаков  
60590. К вопросу применения анионитов при анализе цианистых растворов на золото. Фридман И. Д., Попова Н. Н., Тр. Н.-и. горно-развед. ин-та «Нигризолото», 1957, вып. 23, 105—111

Изучена возможность использования анионита АН-2ф в  $\text{Cl}^-$  форме для выделения Au из цианистых р-ров. Установлено, что практически полное поглощение 0,23 мг Au из р-ра достигается уже при введении в р-р 0,5 г анионита. Процесс ионного обмена протекает во времени очень быстро: при 5-минутном контакте р-ра с анионитом поглощается 98% Au. С помощью указанного анионита можно концентрировать Au из больших объемов крайне разб. р-ров: при содержании в р-ре 0,023 мг Au 5 г анионита в течение 30 мин. количественно поглощают Au из р-ров при всех испытанных разбавлениях (объем р-ра 250—3000 мл). Крупность зерна анионита практически не влияет на ионный обмен, что позволяет в статич. условиях применять анионит без расцева. Присутствие в цианистом р-ре до 200 мг Cu и Zn не мешает; в присутствии ~200 мг Fe поглощение Au анионитом заметно снижается. При анализе с использованием анионита АН-2ф рабочих цианистых р-ров, полученных при цианировании Au-руд, получены удовлетворительные результаты. Метод ионного обмена особенно эффективен при анализе бедных цианистых р-ров.

Ф. Судаков  
60591. Применение ионообменных смол при определении золота в бедных продуктах золотодобычательных фабрик. Фридман И. Д. В сб.: Материалы Совещания по применению ионного обмена в цветн. металлургии. М., 1957, 88—90

Метод определения Au в сбросовых р-рах золотодобычательных фабрик основан на извлечении комплексного аниона  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  с помощью анионитов АН-2ф и ЭДЭ-10. Анализируемую пробу 3 л перемешивают в течение 1 часа в агитаторе с импеллерной мешалкой, а затем определяют Au пробирным методом. Обмен со смолой идет хорошо в слабых (рН 3—6) и слабощел. (рН 8—10) р-рах. Ионообменные смолы применяют также для определения потерь с некаменным отходом цианистого Au. Этим методом Au извлекается более полно, чем отмывкой декантацией или фильтрацией под вакуумом. По мнению автора, аниониты можно использовать для извлечения

Au не только из сбросовых цианистых р-ров, но и из пульпы.

Н. Полянский  
60592. Аналитическая химия бериллия. Оптические методы. Адамович Л. П., Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 137—143

См. РЖХим, 1958, 43024.

60593. Количественное определение бериллия. Часть II. Новый быстрый метод весового определения бериллия в берилле. Сен-Гупта (On the estimation of beryllium. Part II. A new rapid gravimetric method for its estimation in beryl. Sen Gupta Apurba Kumar), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 10, 725—727 (англ.)

Разработан метод, основанный на разложении берилла сплавлением с  $\text{NaBF}_4$ . При этом методе  $\text{SiO}_2$  удаляется в процессе сплавления, а Be в форме  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  отделяется от растворимых комплексных фторидов Fe и Al и определяется в форме  $\text{BaBeF}_4$ . Оптимальное соотношение берилл:  $\text{NaBF}_4 = 1:11$ ; т-ра сплавления  $> 540^\circ$ . При определении Be 0,25—0,35 г анализируемой пробы берилла смешивают в Pt-тигле емк. 30 мл с 4 г  $\text{NaBF}_4$ , нагревают в пламени бузеновской горелки сначала в течение 4—5 мин. прерывисто, а затем в течение 10—12 мин. непрерывно. Тигель с содержимым переносят в стакан, содержащий 100 мл горячей воды, кипятят в течение нескольких минут, выдерживают 20—30 мин. на водяной бане, кипятят 2—3 мин., охлаждают до 40—50°, прибавляют твердый  $\text{NaHCO}_3$  до рН р-ра 7,2—7,4 (по лакмусу), кипятят 1—2 мин., охлаждают фильтруют через фильтровальную бумагу и промывают 8—10 раз 1%-ным р-ром  $\text{NaHCO}_3$ . К фильтрату прибавляют 3 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и упаривают до ~100 мл. Остаток сплавления вторично с 1,5 г  $\text{NaBF}_4$  в течение 5 мин., плав переводят в р-р, прибавляют 0,5 г  $\text{NaHCO}_3$  и 0,25 г  $\text{NaCl}$ , кипятят, охлаждают, фильтруют и промывают 1%-ным р-ром  $\text{NaHCO}_3$  до отрицательной р-ции промывных вод на  $\text{Cl}^-$ . Объединенные фильтраты упаривают до ~250 мл, охлаждают, прибавляют 5 н.  $\text{HCl}$  до фиолетовой окраски р-ра по индикатору Веселова, нагревают до кипения, прибавляют по каплям горячий 5%-ный р-р  $\text{BaCl}_2$  и нагревают 1 час на водяной бане. Образующийся осадок  $\text{BaBeF}_4$  отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают сначала горячей водой, а затем спиртом, высушивают при 110—120° и взвешивают. При ускоренном варианте описанного метода анализируемый р-р после установления рН (с помощью  $\text{NaHCO}_3$ ) на уровне 7,2—7,4 (стадия повторного сплавления осадка исключается) кипятят 2—3 мин., прибавляют 0,25 г  $\text{NaCl}$ , охлаждают, фильтруют, промывают 1%-ным  $\text{NaHCO}_3$  до отрицательной р-ции промывных вод на  $\text{Cl}^-$ , прибавляют 3 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и индикатор Веселова и далее продолжают, как описано выше. Осадок  $\text{BaBeF}_4$ , полученный при однократном сплавлении пробы с  $\text{NaBF}_4$ , в отличие от осадка  $\text{BaBeF}_4$ , полученного по основному варианту метода (а также в отличие от осадков  $\text{BeO}$ , используемых при других известных методах определения Be), не содержит следов Al; однако ускоренный вариант дает несколько заниженные результаты. Основным преимуществом описанного метода определения Be перед другими методами является быстрота.

Часть I см. РЖХим, 1957, 41441.

Ф. Судаков  
60594. Комплексометрический метод определения магния в алюминиевых сплавах. Резникова Н. И. В сб.: Машиностроитель Белоруссии. Вып. 4. Минск, 1957, 148—149

При анализе Al-сплавов после предварительного отделения Cu электролизом из азотнокислого р-ра, Fe и Mn — осаждением аммиаком в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , Ni — осаждением диметилглиоксимом из амми-





чей водой, содержащей несколько капель р-ра  $\text{Na}_2\text{S}$ , прибавляют 25 мл  $\text{HCl}$  (1:1), нагревают до 70–80°, добавляют 25 мл воды, кипятят 2–3 мин., охлаждают, добавляют 50 мл воды, вводят  $\text{NH}_4\text{OH}$  сначала до перехода синей окраски индикаторной бумажки конго в красную, а затем избыток 5 мл, прибавляют 1 мл р-ра индикатора хромового темно-синего и титруют 0,1 М р-ром комплексона III до устойчивой фиолетовой окраски. При определении  $\text{Zn}$  в бесциановых электролитах к 25 мл электролита добавляют 100 мл воды, 25 мл 15%-ного р-ра  $\text{NaOH}$  и кипятят 10–15 мин. Осадок  $\text{CuO}$  отфильтровывают и промывают 3–4 раза горячей водой. Фильтрат нейтрализуют соляной к-той (1:1) по конго, осторожно добавляют  $\text{NH}_4\text{OH}$  сначала до розовой окраски индикаторной бумажки конго, а затем избыток 5 мл и титруют р-ром комплексона III, как описано выше.

Н. Чудинова  
60600. Применение трилона Б при определении цинка в биологическом материале. Горбачева Н. А., Аптечн. дело, 1958, 7, № 1, 25–28

Для определения  $\text{Zn}^{2+}$  в биологич. материале предложен метод комплексонометрич. титрования комплексом III с индикатором хромогеновым черным специальным (ET-00). Метод прост по выполнению и достаточно точен. Ошибка определения 0,6–10 мг  $\text{Zn}$  в водн. р-рах составляет  $\pm 1.5\%$ . При определении  $\text{Zn}^{2+}$  в водн. р-рах по общему ходу анализа с последующим колич. определением его с помощью комплексона III потери  $\text{Zn}$  составляют 10–32% от взятого кол-ва. Среда минерализата, полученного разрушением биологич. материала (печень) серной и азотной к-тами, и последующее исследование по общему ходу анализа не оказывают существенного влияния на результаты определения  $\text{Zn}$  комплексонометрич. методом.

Резюме автора

60601. Дробное открытие катионов кадмия. Бесков С. Д., Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 99, 181–182

Улучшена методика дробного открытия  $\text{Cd}^{2+}$  (Бесков С. Д., Слизовская О. А., Аналитическая химия, 1953, стр. 78). К 0,5–1,0 мл анализируемого р-ра в пробирке прибавляют равный объем 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2–3 кристалла  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , кипятят 5–7 мин. (при этом катионы  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$  и, в значительной части,  $\text{Bi}$  выделяются в осадок, а  $\text{Cd}^{2+}$  вместе с остальными ионами остается в р-ре) и фильтруют в очень слабый р-р  $\text{H}_2\text{S}$ -воды (в 100 мл воды пропускают 40–60 пузырьков  $\text{H}_2\text{S}$ ). В присутствии  $\text{Cd}^{2+}$  первые капли фильтрата, попадая в  $\text{H}_2\text{S}$ -воду, вызывают характерную для  $\text{CdS}$  желтую окраску, напоминающую желтую окраску колл. р-ра  $\text{CdS}$ . В этих условиях образование мешающих открытию  $\text{Cd}^{2+}$  смешанных солей типа  $\text{Cd}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cd}_2\text{SSO}_4$  исключается, так как при смешении небольших кол-в (несколько капель) фильтрата с  $\text{H}_2\text{S}$ -водой кислотность фильтрата резко снижается, вследствие чего из фильтрата немедленно выделяется лишь осадок  $\text{CdS}$ . При наличии в фильтрате  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и, в особенности  $\text{Bi}^{3+}$ , желтая окраска  $\text{H}_2\text{S}$  через некоторое время начинает темнеть вследствие постепенного выделения черных осадков сульфидов указанных металлов. Преимуществом описанной методики является, кроме надежности и быстроты, также то, что применяемый реактив (слабый р-р  $\text{H}_2\text{S}$ -воды) не требует спец. хранения (в вытяжном шкафу) и может быть заранее приготовлен в любых кол-вах. Ф. Судakov

60602. Микрогравиметрическое определение кадмия с помощью 2-(о-оксифенил)-бензоксазола. Цимерман, Павловец (Micro-gravimetric determination of cadmium with 2-(o-hydroxyphenyl)-benzoxazole. Cimerman Ch., Pavlovcs R.), Mikrochim. acta, 1958, № 2, 259–265 (англ.; рез. нем., франц.)

Микрогравиметрический метод определения  $\text{Cd}$  осаждением с помощью 2-(о-оксифенил)-бензоксазола

(I) (Walter J. L., Freiser H., Analyt. Chem., 1952, 24, 984) переработан для определения микроколичеств  $\text{Cd}$ . В стеклянный микро стакан вносят 1–3 мл анализируемого р-ра, прибавляют 250 мг тартрата аммония, размешивают до его растворения и прибавляют 4 капли р-ра тимолфталена (20 мг индикатора в 50 мл 50%-ного  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  до голубой окраски р-ра и 0,5–1%-ный спирт. р-р I с избытком 25–50% (4,70–5,64 мг I на каждый мг  $\text{Cd}^{2+}$ ). Выделение осадка сопровождается понижением pH и исчезновением голубой окраски тимолфталена, поэтому к анализируемому р-ру прибавляют необходимое кол-во 2 н.  $\text{NaOH}$ . Затем р-р разбавляют водой до 8 мл, нагревают до  $\sim 60^\circ$ , перемешивают  $\sim 5$  мин. и выдерживают 20 мин. После охлаждения осадок отфильтровывают через фильтрующий стакан со слабым отсасыванием, промывают спец. р-ром (520 мл 96%-ного  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  смешивают с 60 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  и разбавляют водой до 1 л) сначала 2 раза порциями по 2–3 мл с добавлением к каждой порции по 2 капли 2 н.  $\text{NaOH}$ , а затем 2 раза порциями по 2–3 мл одним спец. р-ром без добавки  $\text{NaOH}$ , высушивают при  $140^\circ$  в течение 15 мин. под слабым вакуумом и взвешивают. Фактор пересчета 0,21097. При определении 1–6 мг  $\text{Cd}$  максим. ошибка  $\pm 0,6\%$ . Точность определения зависит от величины избытка I. Для определения необходимого кол-ва I рекомендуется в каждом отдельном случае проводить предварительное титрование анализируемого р-ра с центрифугированием осадка, образующегося после прибавления каждой порции р-ра I; титрование продолжают до прекращения образования осадка от последующего прибавления р-ра I. Продолжительность одного полного определения  $\text{Cd} \sim 2,5$  часа.

А. Немодрук

60603. Фазовый анализ соединений ртути. Валха (Fázová analýza sloučenin rtuti. Valcha Zdeněk), Hutnické listy, 1958, 13, № 1, 56–57 (чешск.)

Для определения общего содержания  $\text{Hg}$  в породах и минералах применяют метод Эшка.  $\text{HgS}$  определяют после обработки анализируемой пробы 5%-ной  $\text{HNO}_3$ ; нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают сначала водой, подкисленной  $\text{HNO}_3$ , а затем снова водой. Фильтр с остатком высушивают при  $50^\circ$ , помещают в тигель, добавляют порошкообразное  $\text{Fe}$  и далее продолжают анализ по методу Эшка. Элементарную  $\text{Hg}$  определяют методом минералогич. разделения в присутствии  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , эфира и воды.  $\text{Hg}$ , связанную в форме окиси, определяют по разности между общим содержанием  $\text{Hg}$  и суммарным содержанием элементарной и сульфидной  $\text{Hg}$ ;  $\text{Hg}$ , связанную в форме хлорида, определяют в фильтрате, полученном при обработке пробы 5%-ной  $\text{HNO}_3$ , путем оценки содержания  $\text{Cl}^-$  argentометрич. методом или методом Мора. Приведены результаты определения  $\text{Hg}$  в различных минералах.

Т. Леви

60604. Открытие алюминия. Ваносси (Identificación del aluminio. Vanossi Reinaldo), An Soc. cient. argent., 1957, 164, № 1-2, 3–26 (исп.; рез. англ.)

Описан метод открытия 3–7  $\mu$   $\text{Al}$  при помощи 8-оксихинолина. Анализируемую пробу ( $\geq 10$  мг) нагревают с несколькими каплями  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$ , а затем с  $\text{HCl}$  и конц.  $\text{HBr}$ , отгоняют летучие хлориды и бромиды хрома,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{As}$  и  $\text{Re}$ , прибавляют р-р  $\text{KJ}$ , удаляют экстрагированием этилацетатом хлориды и йодиды  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$  и  $\text{In}$ . Остаток нагревают со смесью к-т и отцентрифугируют осадок, состоящий из окисей  $\text{W}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Nb}$  и  $\text{Ta}$ , сульфатов  $\text{Ba}$  и  $\text{Sr}$  (частично  $\text{Ca}$ ), фосфатов  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Ti}$  и  $\text{Th}$ , а также следов соединений  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Au}$ . К фильтрату прибавляют сначала 0,05 М  $\text{ZrOCl}_2$  (для осаждения  $\text{PO}_4^{3-}$ ), а затем  $\text{NH}_4\text{OH}$  (для отделения  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$  и частично  $\text{V}$  и  $\text{Ir}$ ,

которые остаются в фильтрате). Осадок после осаждения аммиаком отцентрифугируют, очищают (растворением в HCl, прибавлением диэтилдитиокарбамината Na и экстрагированием этилацетатом) и обрабатывают р-ром NaOH (для удаления нерастворимых в р-ре NaOH соединений Sc, Y, редкоземельных элементов Ti, Zr, Hf, Th, U и Rh). Фильтрат, содержащий Al и Be, очищают еще раз (главным образом от Fe) с помощью экстрагирования этилацетатом (после прибавления диэтилдитиокарбамината Na) и в кислой среде и открывают в нем Al прибавлением 0,2 мл 10%-ного этилацетатного р-ра оксихинолина (в присутствии Al появляется желтая окраска).

Н. Туркевич  
60605. Состав комплексного соединения и выбор реактивов для колориметрического определения индия и галлия. Ямпольский М. З., Уч. зап. Курского гос. пед. ин-та, 1957, вып. 4, 128—142

Изучены состав и устойчивость окрашенных комплексов соединений Al, In и Ga с некоторыми органич. азокрасителями на основе пирокатехина. Методом изомольярных серий установлено, что состав комплексов Al и Ga со стилибазо (I) характеризуется соотношением M:I = 1:2 при pH 6 и соотношением M:I = 1:1 при pH 5. Состав комплекса In с I выражается соотношением In:I = 1:1 при pH 6; при понижении pH до 5 на кривых экстинкции — состав максимумов не имеется. Показано, что молекулы образующихся комплексов имеют положительные заряды (поглощаются катионитом). Изучен состав комплексов In и Ga с 1,2-диоксизобензолсульфокислотой (II) и установлено, что он аналогичен составу комплексов In и Ga с I. Определены мол. коэф. экстинкции и константы устойчивости комплексов In, Ga и Al с I, 3,4-диоксизобензолом, 2,4-диокси-4'-нитроазобензолом, 3,4-диокси-3'-нитроазобензолом, 3,4-диоксизобензол-4'-сульфокислотой, 3,4-диоксизобензол-4'-мышьяковой к-той и установлено, что наиболее чувствительным реактивом является I, что, по мнению автора, обусловлено наличием внутренней водородной связи в комплексах указанных металлов с I.

Р. Моторкина  
60606. Полярографирование индия на фоне хлоридов магния, кальция и цинка. Бусев А. И., Коваленко П. Н., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 79—82

Показана возможность применения конц. р-ров  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$  и  $ZnCl_2$  в качестве фона для полярографич. определения небольших кол-в In ( $10^{-4}$ — $10^{-3}$  моль/л). Установлено, что величина потенциала полуволны для In с увеличением конц-ии и pH р-ров всех изученных солей-фонов смещается в отрицательную сторону. Во всех случаях наблюдается необратимость процесса электролитич. восстановления In, за исключением случая полярографирования In на фоне 0,2 M  $CaCl_2$  (pH 1,70).

Резюме авторов  
60607. О разделении редкоземельных элементов при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты. IV. Разделение методом ионного обмена. Брунишольц (Sur la separation des terres rares a l'aide de l'acide ethylenediaminetetraacetique. IV. Separation sur échangeurs d'ions. Brunisholz G.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 6, 2004—2007 (франц.; рез. англ.)

Осуществлено разделение редкоземельных элементов (РЗЭ) элюированием 0,2 M р-ром  $(NH_4)_2MgY$  (где Y — остаток этилендиаминтетрауксусной к-ты) при комнатной т-ре со скоростью 0,25 мл/мин/см<sup>2</sup> из колонки (диам. 20 или 40 мм и высота 70 см), заполненной катионитом дауэкс 50 WX8 (200—400 меш) в  $Cu^{2+} + NH_4^+$  (+ H<sup>+</sup>)-форме. Перевод катионита из H<sup>+</sup>-формы в  $Cu^{2+} + NH_4^+$ -форму производят обработкой его 400 (соответственно 1200 мл р-ра, содержащего 63 г/л  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 33 г/л  $(NH_4)_2SO_4$  и 100 мл/л 1 н. HCOOH (при разделении РЗЭ Y-группы) или 100 мл/л 1 н.

$CH_3COOH$  (при разделении РЗЭ Ce-группы) с последующей промывкой колонки 50 (соответственно 150) мл воды; причем зона  $Cu^{2+}$  распространяется на ~ 3/4 высоты колонки. РЗЭ вводят в верхнюю часть колонки в виде р-ра комплексных солей типа  $NH_4[(PZЭ)Y]$ , который получают обработкой смеси  $(PZЭ)_2O_2$  р-рами  $H_4Y$  и  $NH_4OH$ . Слабые к-ты (HCOOH или  $CH_3COOH$ ) в колонку вводят для создания достаточно низкой кислотности, необходимой для достижения хорошего разделения РЗЭ. Осаждение малорастворимых  $H_4Y$ ,  $H[(PZЭ)Y] \cdot 6H_2O$  или  $H_2MgY \cdot 6H_2O$  в процессе элюирования предотвращают введением в элюент HCOOH (соответственно  $CH_3COONH_4$ ). Метод позволяет получить концы разделенных РЗЭ в аликвот 0,6 экв/л. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 2362.

А. Горюнов  
60608. Спектры поглощения растворов перхлората и хлорида тербия. Онстотт, Браун (Absorption spectra of terbium perchlorate and terbium chloride solutions. Onstott E. I., Brown C. J.), Analyst. Chem., 1958, 30, № 2, 172—174 (англ.)

Детально изучено светопоглощение р-ров  $TbCl_3$  и  $Tb(ClO_4)_3$  в области 200—1200 мμ при помощи саморегистрирующего спектрофотометра Керри. Образцы для исследования готовили растворением  $Tb_2O_3$  (содержащего < 0,1% примесей) в HCl или HClO<sub>4</sub> с добавлением нескольких капель 30%-ной  $H_2O_2$  и последующим выпариванием избытка к-т (при растворении в HCl необходимо присутствие некоторого избытка ее вследствие незначительной гидролизности  $TbCl_3$ ). Установлено, что максимум светопоглощения Tb при 219,8 мμ может быть использован для определения весьма малых конц-ий Tb (светопоглощение Tb при этой длине волны изменяется с изменением конц-ии Tb согласно закону Бера). Мол. коэф. экстинкции Tb при 219,8 мμ равен 320 (в случае  $TbCl_3$  мол. коэф. экстинкции имеет меньшее значение). В области 240—380 мμ, а также при 487 мμ р-ры  $TbCl_3$  и  $Tb(ClO_4)_3$  имеют несколько меньшие максимумы светопоглощения, а в области 487—1200 мμ заметный светопоглощения не обладают. Присутствие Ce, Cu и переходных элементов мешает определению Tb.

Р. Моторкина  
60609. Новый титриметрический метод определения германия. Йосида, Кусамы (Yoshida Katsunari, Kusama Akio), Корупу тару Коал Тар, 1957, 9, № 7, 333—338 (японск.)

Изучены свойства пирокатехинового комплекса Ge. Разработан метод определения Ge, основанный на аналитич. титровании ионов H<sup>+</sup>, выделяющихся в эквивалентном Ge кол-ве при образовании пирокатехинового комплекса Ge. Присутствие As, щел.-зем. элементов, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и SeO<sub>2</sub> в кол-вах, равных кол-ву GeO<sub>2</sub>, не мешает. В, Al, Sn, Pb, Bi, Ti, Cu, F и щел. щавелевой к-ты оказывают заметное мешающее влияние; в этом случае Ge предварительно отделяют от к-той в форме  $GeCl_4$  из солянокислого р-ра или осаждением в форме  $Mg_2GeO_4$  в щел. среде. Продолжительность определения 15 мин.; ошибка 0,5% при навесе 20—40 мг. Метод особенно удобен для серийного анализа.

Ким Су Ин  
60610. Определение олова. Исибаси Масасэ, Иноуэ, Ясуси, Кагаку, Chemistry (Japan), 1958, 13, № 1, 65—68 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 43 назв. Ф. Суданов  
60611. Определение свинца титрованием по методу с HNO<sub>3</sub>—NaOH. Хондзэ (Honjo Takao), Япон. кинзюку гаккайси, Nippon kinzoku gakkai. J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 10, 577—579 (японск.; рез. англ.)

Разработан простой и быстрый метод определения Pb в различных сплавах. Анализируемый образец сплава растворяют в HNO<sub>3</sub>, к полученному р-ру при-

бавляют из- вначале РР основного фильтровый растворяют быток HNO<sub>3</sub> сутствии ра. Фенол так как Р ~ 5,4. Оп Pb-содерж приной и 60612. На деления феррош чугуе. марганц и кремни ние тита ферромо Хирок chiyo, таку дз 1957, 78 (японск)

1. Для о туне прим использован разра рас (1:1) и ляют в Рг удаления паров SO<sub>2</sub> KHSO<sub>4</sub>; п лученный ют водой кане до 1 нсят в и соляной 0,7 мл 0,2 бавляют спектроф честве р- держащи

II. Опи Ти в мета рительно в кремни ной руде работкой к-той.

III. Ус Мо, W и му при с фреме, ф ния этос с гидро сообщен

60613. зовани Как Таке дзасси 78, № В ана бавкой I питанно окраски окраши красной



бавляют избыток NaOH до растворения образующейся вначале  $Pb(OH)_2$  и пропускают  $CO_2$  для осаждения основного карбоната Pb. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным р-ром  $KNO_3$ , растворяют в определенном объеме 0,05 н.  $HNO_3$  и избыток  $HNO_3$  оттитровывают 0,05 н. р-ром NaOH в присутствии метилового оранжевого в качестве индикатора. Фенолфталеин в качестве индикатора непригоден, так как  $Pb(OH)_2$  начинает осаждаться уже при pH  $\sim 5,4$ . Описанный метод применим для анализа Pb-содержащих сплавов, таких как бронза, мягкий припой и типографич. сплавы. Резюме автора

60612. Новый метод спектрофотометрического определения микроколичеств титана в железе, стали и ферросплавах. I. Определение титана в стали и чугунах. II. Определение титана в металлическом марганце, ферромарганце, кремнии, ферросилиции и кремне-марганцово-железной руде. III. Определение титана в металлическом хrome, ферровольфраме, ферромolibдене и феррованадии. Гото, Какиита, Хирокава (Gotô Hidehiro, Kakita Yachiyo, Hirokawa Kichinosuke), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1337—1339; 1340—1343; 1343—1347 (японск.)

I. Для определения микроколичеств Ti в стали и чугуне применен новый спектрофотометрич. метод с использованием ализаринсульфоната Na (I). 0,1—2 г образца растворяют при нагревании в 50—40 мл HCl (1:1) и фильтруют. Нерастворившийся остаток озоляют в Pt-тигле, прибавляют 1—2 мл  $H_2SO_4$  и HF (для удаления Si), нагревают до появления густых белых паров  $SO_3$  и сплавляют с 1—2 г твердого  $K_2S_2O_8$  или  $KHSO_4$ ; плав растворяют в 20—30 мл HCl (1:5), полученный р-р соединяют с 1-м фильтратом и разбавляют водой до 100 мл. 10 мл этого р-ра упаривают в стакане до 1 мл, охлаждают, прибавляют 2 мл HCl, переносят в мерную колбу емк. 10 мл, стакан обмывают соляной к-той (2 мл) и р-ром  $(NH_4)_2C_2O_4$ , прибавляют 0,7 мл 0,2%-ного р-ра I, 2 мл 20%-ного р-ра  $SnCl_2$ , разбавляют водой до метки, выдерживают 50—60 мин. и спектрофотометрируют при 760 мμ, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта, не содержащий I и проведенный через все стадии анализа. Ошибка определения 0,002—0,2%.

II. Описанным в сообщении I методом определяют Ti в металлич. марганце и ферромарганце без предварительного отделения Mn и Fe; при определении Ti в кремнии, ферросилиции и кремне-марганцово-железной руде необходимо предварительное удаление Si обработкой анализируемых проб фтористоводородной к-той.

III. Установлено, что присутствие больших кол-в Cr, Mo, W и V оказывает влияние на р-цию Ti с I. Поэтому при определении Ti в металлич. хrome, ферровольфраме, ферромolibдене и феррованадии для исключения этого влияния Ti сначала выделяют осажждением с гидроокисью Fe и затем определяют описанным в сообщении I методом. Ошибка определения 0,002—0,2%.

Kim Su En

60613. Открытие микроколичеств циркония с использованием ионообменных смол. Като, Мурасэ, Какихана (Kato Kiyoshi, Murase Takeo, Kakihana Hidetake), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 854—859 (японск.)

В анализируемый сернокислый р-р с pH 1,7 с добавкой  $Na_2SO_4$  вводят частицы смолы дауэкс-1-X1, пропитанной р-ром ализарина S, и наблюдают изменение окраски этих частиц. В присутствии Zr частицы смолы окрашиваются от фиолетово-красной до желтовато-красной в зависимости от кол-ва присутствующего

Zr. Открываемый минимум 0,03 γ Zr; предельное разбавление 1:10<sup>6</sup>. Открытию Zr этим методом мешают  $Sn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $F^-$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $VO_3^-$  и  $PO_4^{3-}$ .

Kim Su En

60614. Экранированный индикатор для комплексометрического титрования тория. Верма, Пол (Screened indicator for complexometric titration of thorium. Verma M. R., Paul S. D.), Current Sci., 1957, 26, № 6, 178—179 (англ.)

Для увеличения резкости перехода окраски при комплексометрич. титровании низких конц-ий Th р-ром этилендиаминтетрауксусной к-ты в присутствии ализарина S (I) использован метод экранированного индикатора. В качестве экранирующего агента применен ксиленцианол F. F. (II). Установлено, что смесь 1,5 мл 0,1%-ного р-ра I и 0,15 мл 0,1%-ного р-ра II дает лучшие результаты, чем один I при конц-иях Th 0,001 M.

V Левин

60615. Открытие и фотометрическое определение ванадия с помощью тирона. Сарма (Detection and colorimetric estimation of vanadium by tiron. Sarma B.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 12, B569—B570 (англ.)

Установлено, что тирон (Na-соль пирокатехин-3,5-дисульфокислоты) (I), ранее использованный для определения Te (Yoe, Jones, Industr. and Engng Chem., 1944, 16, 111), Ti (Yoe, Armstrong, Analyst Chem., 1947, 19, 100), Ce (РЖХим, 1956, 47283), Nb (РЖХим, 1956, 63699) и U (РЖХим, 1957, 69153), с V (+5) образует в слабодиссоциирующей среде (0,05—1 н. по HCl или  $H_2SO_4$ ) устойчивый хорошо растворимый комплекс сине-фиолетового цвета, пригодный для открытия V (предельное разбавление 1:1000000). Открытию V не мешает большое количество обычных ионов; мешающее влияние Fe, Ti, Mo, Ce, U и Nb подавляют добавлением к-ты или к-ты со фторидами, а мешающее влияние Cr — кипячением анализируемого р-ра с  $H_2O_2$  и к-той. Устойчивость, а следовательно, и интенсивность окраски комплекса повышаются в присутствии  $C_2H_5OH$ . По избирательности и чувствительности I превосходит  $H_2O_2$  и сравним с бензогидроксамовой к-той. Максимум светопоглощения окрашенного р-ра комплекса V (5+) с I находится при 530 мμ; оптич. плотность р-ра уменьшается через ~0,5 часа после смешения реактивов; закон Бера соблюдается при 0,3—50 ч. V на 1 млн. Предварительные опыты подтверждают о возможности применения I для фотометрич. определения V.

Ф. Судаков

60616. Микроопределение хрома при помощи дифенилкарбазида. Аллен (Microdetermination of chromium with 1,5-diphenylcarbohydrazide. Allen Thomas L.), Analyst. Chem., 1958, 30, № 3, 447—450 (англ.)

Детально изучены условия фотометрич. определения  $CrO_4^{2-}$  при помощи дифенилкарбазида (I): pH, очистка используемой воды, время приготовления, конц-ия и качество I, природа и конц-ия органич. р-рителей, порядок смешения реактивов, т-ра и ионная сила р-ров. Установлено, что максимум светопоглощения образующегося комплекса находится при 546 мμ, а не при 540 мμ, как полагали раньше. Мол. коэф. экстинкции при 546 мμ равен  $(4,17 \pm 0,04) \cdot 10^4$  и имеет постоянное значение при pH 1,02—2,43. Р-р I годен к употреблению до тех пор пока он бесцветен. В качестве р-рителя для I может применяться  $C_2H_5OH$ , повышение конц-ии которого в р-ре до 9,6% не влияет на оптич. плотность окрашенного р-ра комплекса  $CrO_4^{2-}$  с I. Оптимальная конц-ия I  $(0,5—1,0) \cdot 10^{-3}$  M. Критерием чистоты I можно считать постоянство его т-ры плавления (+9°). Порядок смешения реактивов практич. влияния на результаты определения Cr не оказывает, но  $CrO_4^{2-}$  и I не следует смешивать до подкисления

анализируемого р-ра. Изучены также условия окисления  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{CrO}_4^{2-}$  при помощи  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (мол. соотношение  $\text{Na}_2\text{O}_2 : \text{HCrO}_4^- = 2240 : 1$ ) и растворимость I в воде, 0,1 и 0,4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Р. Моторкина  
60617. Фотометрическое определение молибдена с помощью гидроксилана. Бапат, Татвавади (Colorimetric estimation of molybdenum by hydroxylamine. Bapat M. G., Tatwawadi S. V.), J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1956—1957 (1957), 7, № 2, 249—253 (англ.).

Установлено, что при взаимодействии  $\text{NH}_2\text{OH}$  с  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  возникает желтая окраска, переходящая в красную в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Эта цветная р-ция использована для фотометрич. определения малых кол-в (до 5  $\mu$ ) Mo. К 5 мл р-ра  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (20 г  $\text{MoO}_3$  растворили в миним. кол-ве конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , кипятили для удаления избытка  $\text{NH}_3$  и разбавляли водой до 1 л) прибавляли 10 мл р-ра  $\text{NH}_2\text{OH}$  (20 г  $\text{NH}_2\text{OH}$  растворили в воде, прибавляли  $\text{NaHCO}_3$  до полной нейтр-ции  $\text{NH}_2\text{OH}$  ( $\sim 10$  г) и разбавляли водой до 1 л), слегка нагревали, охлаждали проточной водой, разбавляли водой (в случае малых кол-в Mo разбавление не производили), прибавляли 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 5 (на 1 мл р-ра  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  0,3 мл 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), разбавляли водой до 250 мл и фотометрировали в 0,5-мл кювете с фиолетовым светофильтром. Описанным методом определяли  $\sim 80 \mu$  Mo в 40 мл р-ра. Окраска окрашенного р-ра устойчива; закон Бера соблюдается в широком интервале конц-ий Mo. Применение ацетатного буферного р-ра вместо  $\text{H}_2\text{SO}_4$  неэффективно. При использовании  $\text{HCl}$  вместо  $\text{H}_2\text{SO}_4$  первоначальная желтая окраска переходит в зеленую, что свидетельствует о разложении комплекса.  $\text{HNO}_3$  снижает устойчивость комплекса. В присутствии  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  происходит обесцвечивание окрашенного р-ра. При охлаждении первоначального желтого р-ра выделяется оранжево-желтый осадок, который растворяется при нагревании и снова выделяется при охлаждении р-ра до  $10^\circ$ . Полуколич. изучением этого осадка установлено, что состав его выражается ф-лой  $\text{MoO}_2(\text{NH}_2\text{OH})_2$ .

Ф. Судаков  
60618. Определение урана в урановых рудах и технологических продуктах комбинированным методом ионного обмена и комплексометрии. Фодор (Uránercek és technológiai termékek urántartalmának mennyiségi meghatározása ionkicszerelés-komplexonoxos elválasztás alkalmazásával. Fodor Miklós), Magyar tud. akad. Közl. fiz. kutató int. közl., 1957, 5, № 4, 445—457 (венг.).

Разработан простой и быстрый метод отделения U от примесей, переходящих в р-р вместе с U при выделении U из руд и мешающих дальнейшему его определению. К анализируемому р-ру прибавляют комплексон III (I) (1,5-кратный избыток по отношению к ожидаемой конц-ии соли). При этом элементы примеси образуют с I прочные анионные комплексы, тогда как U с I в этих условиях образует очень малопрочный комплекс (pH  $\sim 7$ ). Полученный р-р разбавляют водой и пропускают со скоростью 3 мл/мин через колонку (диам. 1 см, длина 10 см) с катионообменной смолой амберлит IRC-50 в H-форме (для перевода смолы в H-форму ее предварительно обрабатывают 50 мл 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). При этом мешающие элементы в форме комплексов с I проходят в фильтрат, а U остается на колонке. Затем U элюируют из колонки 3 M р-ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , восстанавливают до U(4+) немедленным пропусканием полученного р-ра через Bi-или Cd-редуктор (образующийся в небольшом кол-ве U(3+) окисляют до U(4+) пропусканием воздуха через р-р) и титруют 0,005 н. р-ром ванадата аммония (индикатор фенилантраниловая к-та) или 0,005 н. р-ром  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$  (индикатор ферроин). Продолжительность полного разделения  $\sim 3$  часа; 1 человек одно-

временно может проводить 10 разделений. Изучены оптимальные условия восстановления и титрования U, полнота связывания U(6+) и U(4+) на смоле в присутствии I (связывание количественное для обоих ионов) и полнота выделения U из руды известного состава в случаях, когда растворение руд проводилось серной к-той или содой в присутствии окислителей. Установлено, что описанный метод оправдывает себя во всех случаях и является достаточно точным (ошибка  $\sim 1\%$ ).

И. Криштофори  
60619. К вопросу определения  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  в продуктах агломерации марганцевых руд. Джана-ридзе Е. С., Горгшвили Д. А., Сакартвелос. ССР Медниеробата Академиис моамбе, 1957, 19, № 2, 159—164 (груз.); Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 19, № 2, 159—164.

Разработана методика определения  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  в растворимых продуктах агломерации Mn-руд с применением в качестве р-рителя 10%-ного р-ра  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Mn}^{3+}$  определяют прямым визуальным титрованием р-ром соли Мора в кислой пирофосфатной среде, а  $\text{Mn}^{2+}$  — прямым потенциометрич. титрованием р-ром  $\text{KMnO}_4$  в нейтр. пирофосфатной среде. К 0,03 г тонкоизмельченного агломерата прибавляют медленно при растирании комочков стеклянной палочки 60—80 мл 10%-ного р-ра  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают на кипящей водяной бане ( $70\text{--}80^\circ$ ) до полного растворения пробы и полученный темно-малиновый р-р разбавляют до 100 мл тем же р-рителем. Для определения  $\text{Mn}^{3+}$  50 мл этого р-ра титруют 0,02 M р-ром соли Мора до бледно-розовой окраски, затем прибавляют 1—2 капли 1%-ного серноуксусного р-ра дифенилаланина и дотитровывают до обесцвечивания фиолетового р-ра; 1 мл 0,02 M р-ра соли Мора соответствует 0,0010986 г  $\text{Mn}^{3+}$ . Для определения  $\text{Mn}^{2+}$  50 мл исходного р-ра вливают при перемешивании в 50—60 мл 10%-ного водн. р-ра  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , нейтрализуют 10%-ными р-рами  $\text{NaOH}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до нейтр. или слабощел. р-ции (по лакмусу) и титруют потенциометрически 0,02 н. р-ром  $\text{KMnO}_4$ ; 1 мл 0,02 н.  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,0008788 г  $\text{Mn}^{2+}$ . При анализе нерастворимых продуктов агломерации содержание  $\text{Mn}^{3+}$  рассчитывают по результатам определения  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  обычным оксалатным методом или растворением образцов в 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащей HF и NaF, с последующим титрованием  $\text{Mn}^{3+}$  р-ром соли Мора; кол-во  $\text{Mn}^{2+}$  в этом случае находят по разности. При определении  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  в синтетич. образцах окислом Mn, полученных нагреванием  $\text{MnO}_2$  или руд Никопольского и Чиаурского месторождения, получены удовлетворительные результаты. Продолжительность растворения образцов  $\sim 1$  час., продолжительность титрования  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+} \leq 15\text{--}20$  мин.

Ф. Судаков  
60620. Определение следов тяжелых металлов в присутствии значительных количеств ионов цинка и кадмия. II. Влияние ионов цинка и кадмия на фотометрическое определение железа. Валха (Stanovení stop těžkých kovů za přítomnosti značných množství zinečnatých a kademnatých iontů. II. Vliv zinečnatých a kademnatých iontů na některé kolorimetrické stanovení železa. Valcha Jifi), Chem. zvesti, 1957, 11, № 9, 548—557 (чешск.; русск., нем.).

Установлено, что присутствие  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  оказывает значительное влияние на фотометрич. определение Fe с помощью диметилглиоксима, феррона и тирона. При определении Fe с помощью диметилглиоксима в присутствии  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Cd}^{2+}$  наблюдается вторичное красное окрашивание. При определении Fe с помощью феррона мешающее влияние незначительных кол-в Cu устраняют новым методом с применением диэтилдитиокарбамината Pb; присутствие  $\text{Zn}^{2+}$

или  $\text{Cd}^{2+}$  при экстинкции. Наблюдается окрашенного  $\text{Cd}^{2+}$ , при этом: случ (10<sup>-8</sup> г/мл) см. РЖХИИ 60621. Сне в глин и metric det Lott Pe 29, № 12, Fe<sup>3+</sup> обра H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> окра метрич. оп предварте которые в комплексы лизируемой фильтруют до 100 мл. анализируе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, разба руют при б больше к но отгоня к р-ру при

60622. Нобальта суетвн методă Separatg Th. I. Ser. ŝti rusck. Ранее р комплекс применен К 0,1—2 л Со, приба Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (д пивании и прекра разбавля налчии чез 10 последов 60%-ным вакуум-э 0,11884. О 60623. в стал Сб. тр. Мендел Изучен Ni в п вниной и определя ксид в Метод п с класс солей Fe деления лой, а т понижае определе мурекси лать Ni ванием. среде)



или  $\text{Cd}^{2+}$  приводит к значительному понижению коэф. экстинкции. При определении Fe с помощью тирона наблюдается смещение максимума светопоглощения окрашенного р-ра в присутствии больших кол-в  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ , применением метода «постоянных добавок» в этом случае определяют весьма малые кол-ва Fe ( $10^{-8}$  г/мл) в присутствии  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ . Сообщение I см. РЖХим, 1957, 15738.

Резюме автора

**60621. Спектрофотометрическое определение железа в глине и известняке.** Лотт, Чжэн (Spectrophotometric determination of iron in clay and limestone. Lott Peter F., Cheng K. L.), *Analyt. Chem.*, 1957, 29, № 12, 1777—1778 (англ.)

$\text{Fe}^{3+}$  образует с комплексом III (I) в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  окрашенное соединение, пригодное для фотометрич. определения Fe в глине и известняке без предварительного отделения многовалентных ионов, которые в этих условиях связываются в бесцветные комплексы с I и не мешают определению Fe. 1 г анализируемой пробы растворяют обычным методом, фильтруют для отделения  $\text{SiO}_2$  и разбавляют водой до 100 мл. К 10 мл 0,1 М р-ра I прибавляют 5 мл анализируемого р-ра, 3 мл 14 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 4 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , разбавляют водой до 25 мл и спектрофотометрируют при 520 мμ в 1-см кювете. Определению мешают большие кол-ва Cr и особенно Co; Cr предварительно отгоняют в форме хлорида, а в присутствии Co к р-ру прибавляют  $\text{CN}^-$  (после введения  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Н. Чудинова

**60622. Новый метод микровесового определения кобальта.** Отделение и определение кобальта в присутствии никеля. Пиртеа, Букшан (O nouă metodă pentru dozarea microgravimetrică a cobaltului. Separarea și dozarea în prezența nichelului. Pirtea Th. I., Bucșan Polly), *An. Univ. «C. J. Parhon».* Ser. științ. natur., 1957, № 16, 71—74 (рум.; рез. русск., франц.)

Ранее разработанный метод определения Co в форме комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  (РЖХим, 1958, 24807) применен для определения микроколичеств Co. К 0,1—2 мл р-ра соли  $\text{Co}^{2+}$ , содержащего  $\sim 0,15$  мг/мл Co, прибавляли 2—3 капли конц.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,2—0,5 г  $\text{NaNO}_2$  (для окисления  $\text{Co}^{2+}$  до  $\text{Co}^{3+}$ ) и при перемешивании немного  $\text{NaNO}_2$  до образования  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  и прекращения выделения  $\text{NO}_2$ . К полученному р-ру прибавляли 1—2 мл насыщ. р-ра  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (при наличии в р-ре  $\text{Ni}^{2+}$  прибавляли 2—3 мл этого р-ра), через 10 мин. осадок отфильтровывали, промывали последовательно 0,2%-ным р-ром  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , 60%-ным  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и эфиром, сушили в вакуум-эксикаторе и взвешивали. Фактор пересчета 0,11884. Ошибка определения  $\pm 1,5\%$ .

Б. Маноле

**60623. Ускоренный метод определения никеля в сталях.** Тихонов А. С., Корольков А. В., Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 145—150

Изучены условия комплексонометрич. определения Ni в присутствии маскирующих реактивов — солей винной и пирофосфорной к-т. Установлено, что миним. определяемая конц-ия Ni при использовании мурексида в качестве индикатора составляет 0,7—0,8 γ/мл. Метод по точности и скорости может конкурировать с классич. (весовым) методом. Изучено влияние солей Fe и Cr на точность комплексонометрич. определения Ni. Установлено, что в аммиачной виннокислой, а также в пирофосфорной среде эти соли резко понижают точность метода: относительная ошибка определения повышается до 10%. Использование мурексида в качестве индикатора позволяет определять Ni в присутствии Fe и Cr цианометрич. титрованием. При использовании тартратов (в аммиачной среде) в качестве маскирующих реактивов Ni можно

определять в сталях с абс. ошибкой  $\sim 1\%$  или относительной ошибкой  $\sim 3\%$ .

Резюме авторов

**60624. О весьма чувствительном микрографическом методе открытия водорода в α-уране.** Робийар, Кале (Sur une méthode de détection micrographique très sensible de l'hydrogène dans l'uranium α. Robillard André, Calais Daniel), *C. r. Acad. sci.*, 1957, 245, № 1, 59—62 (франц.)

При нагревании образца металлич. U в запаянной кварцевой ампуле в течение 1 часа при  $700^\circ$  и последующем замедленном охлаждении в кипящей воде в этом образце в случае присутствия поглощенного H образуются вкрапления гидрида  $\text{UH}_3$  в виде отдельных кристалликов или цепочек кристалликов, располагающихся вдоль линий стыков граней кристаллов α-фазы U. После электролитич. травления образца U в апатно-хромовой полировочной ванне вкрапления  $\text{UH}_3$  становятся отчетливо видными под микроскопом ( $\times 150$ ) в виде темных точек или цепочек точек благодаря окружающему их светлomu ореолу. Этот светлый ореол вокруг кристалликов  $\text{UH}_3$ , будучи характерным признаком присутствия H, является чрезвычайно чувствительным индикатором, позволяющим открывать в металлич. U описанным выше методом весьма незначительные кол-ва поглощенного H.

А. Горюнов

**60625. Определение водорода в рудничном воздухе методом газовой хроматографии.** Уотмо (Determination of hydrogen in mine airs using a gas chromatographic technique. Whatmough P.), *Nature*, 1957, 179, № 4566, 911—912 (англ.)

Описан прибор для быстрого анализа рудничного воздуха (РВ) на содержание  $\text{H}_2$ , состоящий из двух одинаковых хроматографич. колонок; колонки изготовлены из отожженных Cu-трубок диам. 9 и высотой 210 мм, заполненных активированным углем. 1-я колонка служит для поглощения анализируемого РВ и элюирования из нее  $\text{H}_2$  с помощью газа-носителя, а 2-я — только для пропускания сравнительного газа, что необходимо для компенсации небольших изменений давления газа в приборе. Сравнительным газом и газом-носителем обычно служит  $\text{N}_2$ , свободный от  $\text{O}_2$ , но в тех случаях, когда требуется особенно высокая чувствительность, применяют Ar, обладающий меньшей теплопроводностью. Падение давления в колонках составляет 140 мм рт. ст., что эквивалентно скорости потока газа через каждую колонку 50 мл/мин. Индикаторами служат Pt-катарометры с бифилярной намоткой в соединении с соответствующими зеркальными гальванометрами или самописцами, включенными по мостовой схеме и прокалиброванным непосредственно в единицах конц-ии  $\text{H}_2$ . Колонки и катарометры погружены в масляную баню с т-рой  $30 \pm 0,05^\circ$ . Для анализа достаточно  $\sim 10$  мл РВ; затрата времени на анализ одной пробы РВ составляет 3 мин. Ошибка определения  $\text{H}_2$  этим прибором  $\pm 0,005\%$   $\text{H}_2$ ; открываемый минимум 0,005%  $\text{H}_2$ . Прибор позволяет определять в РВ также и  $\text{CH}_4$ , но вследствие более низкой теплопроводности этого газа чувствительность прибора по отношению к  $\text{CH}_4$  намного ниже, чем к  $\text{H}_2$ .

А. Горюнов

**60626. Определение гелия в природных газах Югославии.** Маринкович (Неколике анализе naših prirodnih gasova na helijum. Marinković Slobodan), *Гласник Хем. друштва*, 1957, 22, № 1, 55—60 (серб.-хорв.; рез. англ.)

При помощи специально сконструированного прибора (приведена схема) выполнено отделение He от других компонентов природных газов и его спектроскопич. определение. Химически активные газы удаляли путем их конденсации при т-ре жидкого воздуха и поглощения металлич. Ca;  $\text{H}_2$  поглощали ВаО,

остальные инертные газы поглощали активированным углем при т-ре жидкого воздуха. Степень чистоты выделенного гелия контролировали спектральным методом при использовании в качестве источника возбуждения ВЧ-катушки Тесла. Изучены югославские газы разного происхождения и установлено, что содержание в них He составляет  $3,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,1 \cdot 10^{-2}$  и  $1,5 \cdot 10^{-2}$  об.%. Средняя погрешность определения 9% (относительных).

Т. Леви

**60627. Применение поинного обмена в аналитической химии силикатов. I. П. Палечек** (Poziti menicu iontu v analyticke chemii kremicitanu. I. II. Palecek Milan), Sklar a keramik, 1957, 7, № 11, 320—322; № 12, 355—357 (чешск.)

Обзор. Библ. 28 назв.

С. Глебов

**60628. Колориметрическое определение малых количеств кремния. Минина Р. А.** В сб.: Машиностроитель Белоруссии. Вып. 4. Минск, 1957, 150—152

Для определения малых кол-в Si (0,01—0,2%) в сталях применен метод, основанный на фотометрировании синей формы кремнемолибденового комплекса. 0,2 г анализируемой стали растворяют в 10 мл  $H_2SO_4$  (1:1) в покрытой часовым стеклом колбе при нагревании на кипящей водяной бане, стекло ополаскивают теплой водой, к р-ру прибавляют 3 мл  $HNO_3$  (1:4), выдерживают на бане 2—3 мин. (для удаления окислов N), охлаждают и разбавляют водой до 100 мл. К 5 мл полученного р-ра прибавляют 4 мл 5%-ного р-ра  $(NH_4)_2MoO_4$ , выдерживают 2—3 мин., добавляют 10 мл 8 н.  $H_2SO_4$  до полного растворения осадка фосформолибденового комплекса, разбавляют 4%-ным р-ром соли Мора (40 г соли Мора растворяют в 400—500 мл воды, фильтруют, прибавляют 100 мл  $H_2SO_4$ , уд. в. 1,84, и разбавляют водой до 1 л), перемешивают и фотометрируют с красным светофильтром в 30-мм кювете, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольной пробы, содержащей все реактивы, кроме  $(NH_4)_2MoO_4$ . Для построения калибровочного графика используют стандартные образцы стали. Присутствие Cr и W не мешает. Продолжительность определения 25—30 мин.; максим. ошибка  $\pm 5\%$ .

Ф. Судаков

**60629. Ускоренный метод определения кремния в алюминиевых сплавах на фотокалориметре ФЭК-М. Тантеницкая М. Я.** В сб.: Машиностроитель Белоруссии. Вып. 4. Минск, 153—154

Для определения Si в Al-сплавах применен метод, основанный на фотометрировании синей формы кремнемолибденового комплекса. 0,1 (при 16—18% Si) или 0,3 г (при 4—6% Si) анализируемого Al-сплава растворяют при нагревании в 20 мл 20%-ного р-ра NaOH в Fe-тигле, охлаждают, прибавляют 70 мл  $HNO_3$  (1:1), нагревают до получения прозрачного р-ра (5—10 мин.), охлаждают, разбавляют водой до 250 мл и перемешивают, 25 мл полученного р-ра разбавляют водой до 100 мл, отбирают 5 мл, прибавляют 15 мл 15 н.  $H_2SO_4$  и 5 мл 5%-ного свежеприготовленного р-ра  $(NH_4)_2MoO_4$ , выдерживают 5 мин., добавляют 20 мл 8 н.  $H_2SO_4$  и 30 мл 5%-ного р-ра соли Мора (50 г соли Мора растворяют в 500 мл воды, прибавляют 225 мл  $H_2SO_4$ , уд. в. 1,84, и разбавляют водой до 1 л), разбавляют водой до 100 мл, перемешивают и фотометрируют с желто-зеленым светофильтром в 20-мм кювете, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта, содержащий все реактивы, кроме  $(NH_4)_2MoO_4$ . Для построения калибровочного графика используют стандартные образцы силумина. Продолжительность определения Si в Al-сплавах с 16—18% Si сокращена с 15 час. до 3 час. Сходимость результатов, полученных описанным фотометрич. и классич. весовым методами, удовлетворительная.

Ф. Судаков

**60630. Титрование солей аммония формалином. Блок, Гашар** (Sur la formoltitration des sels d'ammonium. Block Jean-Michel, Gaschard Jean-Claude), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 8, 1219—1222 (франц.)

Для изучения причины систематич. ошибки ( $\sim 3\%$ ) при титровании общего кол-ва к-ты, выделяющейся в результате взаимодействия  $NH_4Cl$  с  $CH_2O$ , построены кривые нейтр-ции (0,1 н. р-ром NaOH) смеси  $NH_4Cl$  с  $CH_2O$  в 1 н. р-ре. pH, достигаемый после добавления разб. нейтр. р-ра  $CH_2O$  к р-ру  $NH_4Cl$  в присутствии фенолфталеина, составляет 3,5—5,0 (чаще всего 4,0), что отличается от pH р-ра хлоргидрата гексаметилентетрамина (3,2). Кривая имеет 2 точки перегиба: 1-я (при pH 5,3) соответствует, по-видимому, нейтр-ции  $HCOOH$ , а 2-я (при pH 8,6) — концу титрования. Объем израсходованного р-ра NaOH меньше теоретич. на  $\sim 7\%$ . Для осаждения гексаметилентетрамина к 30 мл смеси  $NH_4Cl$  с  $CH_2O$  прибавляли 30 мл нейтрализованного эфира и 60 мл  $C_2H_5OH$ ; после прибавления кремневоольфрамowego реактива осадок образовывался через 12 час., а после прибавления  $HgCl_2$  и частичной нейтр-ции смеси до pH 5,5 — через 2 часа. На основании полученных данных разработали метод определения  $NH_4^+$ , согласно которому анализируемый р-р после добавления  $CH_2O$  титруют спирт. р-ром NaOH в присутствии фенолового красного в среде эфир-вода-спирт. Перегибу кривой потенциометрич. титрования соответствует pH 7,9; средняя ошибка определения  $NH_4^+$  0,6% при анализе 0,1—0,05 н. р-ров и 2—3% при анализе 0,01 н. р-ров  $NH_4^+$ .

Т. Леви

**60631. Быстрый метод микроопределения фосфора в сухом веществе. Клышайко, Краевский** (Szybka mikrometoda oznaczania fosforu w substancji suchej. Klyszejko Leokadia, Krajewski Tadeusz), Zesz. nauk. Univ. łódzki, 1957, Ser. 2, № 3, 105—113 (польск.; рез. русск., англ.)

5—40 мг анализируемого в-ва в Pt-тигле нагревают с 6-кратным кол-вом смеси (8:3)  $Na_2CO_3$  и  $KNO_3$ , сначала в очень слабом пламени (15 мин.), а затем в сильном (2 мин.). Плав растворяют в горячей воде, р-р охлаждают и разбавляют водой до определенного объема. Аликвотную порцию полученного р-ра подкисляют серной к-той (конц-ия  $H_2SO_4$  в р-ре должна быть 0,6 н.), прибавляют  $(NH_4)_2MoO_4$  и хлоргидрат 2,4-д-аминофенола (для восстановления образующейся фосформолибденовой к-ты), выдерживают 10 мин. и фотометрируют с красным светофильтром (720 мμ). При определении P в ряде в-в (кератин, казеин, лецитин, β-нуклеопротейд, три-(п-нитробензил)-фосфор, фенил-п-бромбензилфосфиновая к-та) эти в-ва предварительно минерализуют смесью (10:1)  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ . Результаты определения P в обоих случаях хорошо совпадают между собой (разница 0,2—1,8%). Присутствие  $\leq 12,5$ -кратного кол-ва Si определению P не мешает. Продолжительность определения P при сухом разложении анализируемого в-ва составляет  $\sim 30$  мин., при разложении смесь к-т 3—9 час.

А. Немодур

**60632. Ускоренное определение фосфора в чугунах и сталях на фотокалориметре ФЭК-М. Загаецкая А. Ф.** В сб.: Машиностроитель Белоруссии. Вып. 4. Минск, 1957, 145—147

Для определения P в чугунах и сталях применен метод, основанный на фотометрировании синей формы фосформолибденового комплекса. 1 г анализируемой стали растворяют в 30 мл  $HNO_3$  (1:1) при умеренном нагревании, к р-ру прибавляют 3 мг 4%-ного р-ра  $KMnO_4$  и по каплям 10%-ный свежеприготовленный р-р  $Na_2SO_3$  (для восстановления выделяющейся  $MnO_2$ ), кипятят (для удаления окислов N), охлаждают, разбавляют водой до 100 мл и перемешивают. 10 мл полу-

ченного р-ра осадка Fe несколькими свежими порциями нагревают, охлаждают, мешивают  $(NH_4)_2MoO_4$  до 50 мл, и светочувствительный р-р сравнения все реактивы в чугунах и железобетоне при нагревании  $HNO_3$ , уд. в. 1,84, и разбавляют до 100 мл калибровочного образца стали.

**60633. Кривые титрования фосфора в бургом (англ.)**

Проведение титрований кол-ва фосфора в бургом (англ.) с использованием полихроматического раствора в слабощелочной среде (Шмук А. Левинсон, № 11), М. Е. Научный центр (Truog T. 137), Цикл 1931, № 1, Ind. Eng. 1955, 45, Особо р-р Меiera, определены почвенные из р-ра кислотных выщелачиваний берется по вар через 5 восстановлен. анту М. после д. 60634.

метод Фра retic Phosph Wein Описан маг и ратов зумых элемент воды, ака: 40 50%-но и 15 мл панона водн. состав 1 н. Н



ченного р-ра нейтрализуют аммиаком до появления осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , который растворяют добавлением нескольких капель 4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавляют 2 мл 10%-ного свежеприготовленного р-ра  $(\text{NH}_4\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают до прекращения пузырьков газа, быстро охлаждают, прибавляют 5 мл 4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и при перемешивании 4 мл 5%-ного свежеприготовленного р-ра  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , выдерживают 1 мин., разбавляют водой до 50 мл, перемешивают и фотометрируют с красным светофильтром в 20-мм кювете, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта, содержащий все реактивы, кроме  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . При определении Р в чугунах к 0,5 г образца прибавляют 10 мл р-ра железоаммониевых квасцов (432 г квасцов растворяют при нагревании в 150 мл воды, прибавляют 50 мл  $\text{HNO}_3$ , уд. в. 1,4, кипятят, охлаждают, фильтруют и разбавляют водой до 1 л) и 30 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) и продолжают анализ, как описано выше. Для построения калибровочных графиков используют стандартные образцы стали. Продолжительность определения 15 мин.

Ф. Судаков

**60633. К методике колориметрического определения фосфора в кислотных вытяжках из почв.** Гинзбург К. Е., Почвоведение, 1958, № 2, 61—72 (рез. англ.)

Проведено сравнительное изучение различных вариантов колориметрич. метода определения Р с использованием синей формы фосфомолибденовой гетерополиокислоты. Установлено, что для определения Р в слабокислых почвенных вытяжках пригодны все изученные варианты этого метода: Шмука — Курило (Шмука А., Курило М., Научно-агрон. ж., 1926, № 3), Левицкого (Левицкий Ю. А., Научно-агрон. ж., 1927, № 11), Малюгина — Хреновой (Малюгин А., Хренова Е., Научно-агрон. ж., 1928, № 1—6), Труога — Мейера (Truog T., Meyer A., J. Amer. Soc. Agron., 1929, 1, № 3, 137), Цинцадзе (Цинцадзе Ш. Р., Удобрение и урожай, 1931, № 9), Дикмана — Брея (Dickman S. R., Bray, Ind. Engng. Chem., 1940, 12, № 5, 665), Цап (РЖХим, 1955, 45700) и Мещерякова (РЖХим, 1956, 78481). Особо рекомендуются автором варианты Труога — Мейера, Цинцадзе и Мещерякова (2-й вариант). При определении Р методом молибденовой сини в кислых почвенных вытяжках предварительное удаление  $\text{SiO}_2$  из р-ра необязательно. Определение Р в 0,5 н. уксуснокислых р-рах можно проводить без предварительного выпаривания и окисления вытяжки, если для анализа берется до 20 мл вытяжки. Колориметрирование Р по варианту Труога — Мейера следует проводить через 5 мин. и в течение 10—15 мин. после добавления восстановителя, а колориметрирование по 2-му варианту Мещерякова — через 1 час и в течение 2-го часа после добавления восстановителя. Из резюме автора

**60634. Исследования простых и высших фосфатов методами хроматографии на бумаге и электрофореза.** Франк (Papierchromatographische und elektropheretische Untersuchungen von einfachen und höheren Phosphaten. Frank W.), Vom Wasser, 1956, Bd 23. Weinheim, 1957, 30—45 (нем.)

Описание применения методов хроматографии на бумаге и электрофореза к анализу мол. состава препаратов конденсированных фосфатов, широко используемых в практике водоподготовки. Наилучшими элюентами являются смеси: 70 мл изопропанола, 30 мл воды, 5 г трихлоруксусной к-ты и 0,5 мл водн. аммиака; 40 мл изопропанола, 40 мл *n*-пропанола, 18 мл 50%-ной трихлоруксусной к-ты, 2 мл водн. аммиака и 15 мл глицерина; 40 мл трет-бутанола, 30 мл изопропанола, 30 мл воды, 5 г трихлоруксусной к-ты и 0,3 мл водн. аммиака. Для окрашивания зон пригоден р-р состава: 1 г молибдата аммония, 15 мл воды, 10 мл 1 н.  $\text{HCl}$  и 5 мл 60%-ной  $\text{HClO}_4$ . Электрофорез прово-

дят в среде боратного буферного р-ра Серенсена с pH 9,2. Колич. определения осуществляют фотометрированием фотографич. реплик хроматограмм, полученных при УФ-освещении. Описанные методы позволяют разделять полифосфаты различной степени конденсации как циклич., так и линейные. Библ. 9 назв.

В. Анохин

**60635. Последовательное полярографическое определение As(3+) и As(5+).** Касейн, Молен (The successive polarographic determination of As(III) and As(V). Cosijn A. H. M., Molen H. J. van der), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 3, 259—263 (англ.)

Описан полярографич. метод последовательного определения  $10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-6}$  M As(3+) (на фоне 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и таких же кол-в As(5+) после восстановления его сульфатом гидразина (I) в 45%-ном р-ре  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании до 180—200°. К аликвотной порции анализируемого р-ра прибавляют такое кол-во  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и желатин, чтобы конц-ия конечного р-ра была  $10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-6}$  M по As, 1 н. по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и 0,01%-ной по желатине, пропускают  $\text{N}_2$  и полярографируют на автоматич. регистрирующем радиометре-полярографе типа PO3 с капельным Hg-электродом типа E63. Используют волну с  $E_{1/2}$ , равным 0,66 в (по отношению к насыщ.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -электроду), высота которой прямо пропорциональна конц-ии As(3+). К другой аликвотной порции исходного р-ра прибавляют столько  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и I, чтобы конц-ия конечного р-ра была 80%-ной по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 28,2—1,4 мМ по As при 300 мг на 10 мл I, выдерживают в течение 10 мин. при 180—200°, охлаждают, разбавляют водой до конц-ии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 н., прибавляют желатину, пропускают  $\text{N}_2$  и полярографируют; таким способом определяют сумму As(3+) и As(5+). Кол-во As(5+) находят по разности. Ошибка метода 1,5% для As(3+) и 1,8% для As(5+).

Ф. Линкова

**60636. Относительные ошибки и потери при определении мышьяка.** Сообщения 1, 2. Быстров С. П., Сб. научн. работ. Моск. фармацевт. ин-т, 1957, 1, 93—103; 105—115

1. Установлено, что некрит. применение макрометодов для микроопределений недопустимо. При определении уменьшающихся кол-в As (5—0,1 мг) броматометрич. и йодометрич. методами наблюдается значительное возрастание относительных квадратич. ошибок с 0,2% до 4,2% и даже до 9,5% при йодометрич. методе. Оценку результатов анализа малых кол-в As необходимо производить с обязательным учетом размеров ошибок определения для данного кол-ва As. Изменения условий микроопределения (смена шкал при колориметрии) в значительной степени влияют на размеры ошибок анализа.

2. При минерализации соединений As смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  с последующим восстановлением As (5—0,1 мг) с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 200° в течение 30 мин. не дает потерь, в кол-вах 0,4—3,1% сверх ошибок самого броматометрич. метода определения. Нагревание  $\text{As}_2\text{O}_3$  (5—0,1 мг As) с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 30 мин. до т-ры образования паров  $\text{SO}_3$  приводит к потерям As в кол-вах 3,1—5,8% сверх ошибок самого броматометрич. определения.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , растворенный в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , полностью разлагается только при нагревании при  $\geq 175^\circ$  в течение 30 мин. Нагревание  $\text{As}_2\text{O}_3$  (1 мг As) с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 200° в течение 30 мин. не дает потерь, превышающих точности броматометрич. определения 1 мг As (0,41%); нагревание As в тех же условиях до  $\geq 225^\circ$  дает потери, возрастающие от 0,9 до 2,5%. Ощутимые потери As(3+) при нагревании его с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\geq 225^\circ$  не позволяют использовать для восстановления As (5—0,1 мг)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  для разложения избытка которого необходимо нагревание

до  $\geq 275^\circ$ . Общие ошибки определения ( $5-0,1$  мг) при обработке материала смесью  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  с последующим восстановлением As с помощью  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  и броматометрич. определением достигают  $0,6-7,3\%$ . Резюме автора

**60637.** Изучение условий количественного выделения сурьмы из растворов с помощью диантипирилметана. Попель А. А., Скребкова Л. М., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 2, 184-187

Изучено осаждение Sb из кислых р-ров, содержащих  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$  и  $SCN^-$ , с помощью диантипирилметана (I). Установлена возможность колич. осаждения малых кол-в Sb с помощью I из кислых йодидных р-ров и последующего полирографич. определения Sb. При определении  $> 5 \cdot 10^{-9}$  г/мл Sb в цветных металлах Sb осаждают с помощью I в присутствии  $J^-$ , осадок отделяют, растворяют в спирт. р-ре HCl (1 н. по HCl и 50%-ном по  $C_2H_5OH$ ) и полирографируют.

Н. Чудинова

**60638.** Определение висмута при помощи селенистой кислоты. Сант, Варкей (Determination of bismuth by selenious acid. Sant B. R., Varkey E. Thomas, Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 6, 427-429 (англ.))

Описан прямой гравиметрич. и косвенный йодометрич. методы определения Bi в форме  $Bi_2(SeO_3)_3$ . К анализируемому р-ру, содержащему  $0,1-0,3$  г Bi, прибавляют по каплям  $NH_4OH$  до появления не исчезающей при помешивании мути, которую растворяют в миним. кол-ве разб.  $HNO_3$ . Р-р нагревают до кипения, прибавляют избыток р-ра  $H_2SeO_3$  (конц-ию р-ра  $H_2SeO_3$  устанавливают йодометрич. титрованием р-ром  $Na_2S_2O_3$  или  $As_2O_3$ ), кипятят 15 мин. и р-р с образующимся осадком выдерживают в течение 8-10 час. Осадок отфильтровывают через взвешенный стеклянный фильтрующий тигель № 4, высушивают при  $105-110^\circ$  и взвешивают. Фильтрат и промывные воды разбавляют водой до определенного объема и аликвотную порцию полученного р-ра титруют йодометрически р-ром  $Na_2S_2O_3$  или  $As_2O_3$ . Полученные результаты удовлетворительно совпадают с данными пирогаллолового метода определения Bi.

Р. Моторкина

**60639.** Гравиметрическое определение висмута в форме бихромата висмута. Сант, Варкей (Gravimetric estimation of bismuth as bismuthyl dichromate. Sant B. R., Varkey E. Thomas, Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 6, 425-427 (англ.))

Изучены условия гравиметрич. определения Bi в форме  $(BiO)_2Cr_2O_7$  с целью выяснения состава получающегося осадка. К известным кол-вам р-ра  $Na_2BiO_3$  (пробу соли растворяют в  $HNO_3$  и избыток последней удаляют выпариванием; титр полученного р-ра устанавливают пирогаллоловым методом) прибавляют по каплям  $NH_4OH$  до появления слабой мути, которую растворяют в разб.  $HNO_3$ , р-р нагревают до кипения, прибавляют при помешивании точно отмеренный избыток  $0,5$  М  $K_2CrO_4$ , кипятят 15 мин. и выдерживают 8-10 час. Образующийся осадок отфильтровывают через взвешенный стеклянный тигель, промывают теплой водой, высушивают при  $120-125^\circ$  и взвешивают. Фильтрат и промывные воды разбавляют водой до определенного объема и в аликвотной порции полученного р-ра оттитровывают йодометрически избыток  $Cr_2O_7^{2-}$  р-ром  $Na_2S_2O_3$  или  $As_2O_3$ . Подтверждено, что в образующемся осадке соотношение  $Bi:Cr = 1:1$ . По значению гравиметрич. фактора пересчета установлено, что осадок имеет состав  $(BiO)_2Cr_2O_7$ , а не  $Bi(OH)CrO_4$ . Предварительными опытами показана возможность замены  $K_2Cr_2O_7$  при осаждении Bi на  $K_2CrO_4$ ; в последнем случае осадки получаются более плотными и легче отфильтровываются. Установлена также возможность применения  $As_2O_3$

при титриметрич. определении Bi, основанном на йодометрич. титровании избытка осадителя — хромата. Результаты титриметрич. и гравиметрич. определений удовлетворительно совпадают.

Р. Моторкина

**60640.** Определение висмута в висмутовой руде и в руде, содержащей свинец и цинк. Чу Ли-чан, Цзоу Ли-чан, Хуасюэ шицзе, 1957, № 42, 558-561 (кит.)

Описан метод комплексометрич. определения Bi при pH  $1,5-2,0$  в присутствии тиомочевины в качестве индикатора. Bi отделяют от мешающих элементов с помощью  $NH_4OH$  или  $H_2S$ ; в присутствии незначительных кол-в Fe и больших кол-в Bi применяют аммиачный метод (метод гидролиза), а при высоком содержании Fe и низком содержании Bi — сероводородный метод. Анализируемую пробу, содержащую  $5-60$  мг Bi, смачивают водой, растворяют при нагревании в  $10$  мл конц. HCl, дважды выпаривают досуха с  $5$  мл конц.  $HNO_3$  и добавляют  $10$  мл воды. Далее р-р подвергают либо гидролизу, либо обработке сероводородом. В 1-м случае осадок отфильтровывают, промывают  $5-6$  раз р-ром  $HNO_3$  (1:2) и отбрасывают. Фильтрат разбавляют до  $100$  мл водой, нейтрализуют аммиаком (1:1) до появления мути, прибавляют  $5$  мл HCl (1:9) и  $5$  мл 10%-ного р-ра  $NH_4Cl$ , разбавляют при помешивании горячей водой до  $400$  мл, кипятят  $2-3$  мин. и отстаивают на водяной бане в течение  $2-3$  час. Осадок отфильтровывают, промывают  $7-8$  раз горячей водой, затем растворяют в  $HNO_3$  (1:2), выпаривают досуха, прибавляют  $5$  мл конц.  $HNO_3$  и снова выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в  $2-3$  мл  $HNO_3$  (1:2), разбавляют водой до  $50$  мл, прибавляют  $0,6$  г тиомочевины, приливают по каплям  $NH_4OH$  (1:1) до pH  $1,5-2,0$  и титруют  $0,05$  М р-ром комплексона III до исчезновения желтой окраски. Во 2-м случае к осадку прибавляют  $100$  мл 10%-ной HCl, пропускают  $H_2S$  в течение  $30$  мин., фильтруют, промывают сначала  $3-5$  раз подкисленной 10%-ной  $H_2S$ -водой, а затем насыщ.  $H_2S$ -водой до полного удаления  $Fe^{2+}$ . Фильтр с осадком обрабатывают  $15-20$  мл  $HNO_3$  (1:1), нагревая до побеления фильтра, фильтруют и промывают  $8-10$  раз горячей 10%-ной  $HNO_3$ . Фильтрат упаривают до  $10$  мл, охлаждают, нейтрализуют аммиаком (1:1) до pH  $1,5-2,0$ , разбавляют водой до  $50$  мл, прибавляют  $0,6$  г тиомочевины и титруют р-ром комплексона III. Th, V, Fe, Mo, W, F-, Cl- и  $SO_4^{2-}$  мешают; Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co ( $< 30$  мг),  $Cr_2O_7^{2-}$ , Cu ( $\leq 20$  мг), Hg, Mg, Mn,  $NH_4^+$ , Ni ( $< 3$  мг), Pb и Zn не мешают. Метод применен для определения  $0,5-60$  мг Bi. При Bi  $> 60$  мг выделяется осадок, затрудняющий наблюдение конечной точки титрования.

А. Петренко

**60641.** Определение кислорода в титане. Лангефон-Штокмейер (Die Bestimmung des Sauerstoffs in Titan. Lange von Stocmeier Hans G.), Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, 29, № 2, 95-99. Diskuss., 99-100 (нем.)

Библ. 28 назв.

**60642.** Осаждение серы в форме сульфата бария в присутствии фосфат-ионов. Кар, Натх (Precipitation of sulphur as barium sulphate in the presence of orthophosphate ions. Kar K. R., Nath Narendra), J. Scient. and Industr. Res., 1957, B516, B563-B566 (англ.)

С помощью радиоактивного изотопа  $P^{32}$  изучена адсорбция  $PO_4^{3-}$  при осаждении S в форме  $BaSO_4$  в присутствии  $PO_4^{3-}$ . Оптимальными условиями, при которых вместе с осадком  $BaSO_4$  увлекаются миним. кол-ва  $PO_4^{3-}$ , являются: низкий pH ( $\sim 1,0$ ), прибавление р-ра  $BaCl_2$  к р-ру  $(NH_4)_2SO_4$  по каплям, использование горячих р-ров  $BaCl_2$  и  $(NH_4)_2SO_4$  (при  $t$ -ре кипения;  $90^\circ$ ) и выдержка осадка в соприкосновении



с маточным р-ром не более 24 час. Адсорбция  $\text{PO}_4^{3-}$ -осадком  $\text{BaSO}_4$ , по мнению авторов, обусловлена обменом противоионов на положительно заряженной поверхности осадка  $\text{BaSO}_4$ .

**Резюме авторов**  
**60643. Органический количественный анализ. IX. Микроопределение серы в веществах, содержащих барий, свинец, серебро и магний. Вечержа, Синеке (Quantitative organische Analyse. IX. Die Mikrobestimmung von Schwefel in Barium, Blei, Silber oder Magnesium enthaltenden Verbindungen. Večeřa M., Synek L., Collect. Czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 1, 133—135 (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1958, 4320.**

**60644. Определение серы в железных и марганцевых рудах. Эндо, Ивата (Endo Yoshihide, Iwata Masaharu), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 9, 586—587 (японск.)**

1 г анализируемой пробы с 0,5 г металлич. меди прокаливают при 1350—1400° в токе  $\text{O}_2$  (скорость 600 мл/мин) в течение 25—30 мин. Образующийся при этом  $\text{SO}_2$  поглощают 1%-ным р-ром  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 мл) и полученный р-р титруют 0,02 н. р-ром  $\text{NaOH}$  в присутствии метилового красного. Затем к этому же р-ру прибавляют определенное кол-во 0,01 М  $\text{BaCl}_2$ , 1 мл 0,01 М  $\text{MgCl}_2$ , 10 мл буферного р-ра, 2—3 капли 5%-ного р-ра  $\text{KCN}$  и титруют 0,01 М р-ром комплексона III в присутствии 2—3 капель 0,2%-ного р-ра эриохромового черного Т.

**Ким Су Ен**  
**60645. Титриметрическое определение сульфат-иона. Легради, Фюшти-Молнар (A szulfát-ion térfogatossághatározása. Légrádi László, Füsti Molnár Sándor), Magyar kém. folyóirat, 1958, 64, № 1, 29—30 (венг.; рез. англ.)**

Разработан простой и быстрый титриметрич. метод определения  $\text{SO}_4^{2-}$ . К анализируемому р-ру сульфата или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,03—0,04 г  $\text{SO}_4^{2-}$ ) прибавляют избыток р-ра  $\text{BaCl}_2$  (25 мл 0,02 М р-ра) и 2 мл аммиачного буферного р-ра и избыток  $\text{BaCl}_2$  оттитровывают 0,01 М р-ром комплексона III в присутствии индикаторов: 2 капель эриохромового черного Т и 5 капель роданидата Na. При точном соблюдении указанных условий в точке эквивалентности наблюдается резкий переход окраски из синевато-красной в зеленую. Параллельно производят контрольный опыт с  $\text{BaCl}_2$ . При анализе  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$  и  $\text{NiSO}_4$  после прибавления  $\text{BaCl}_2$  в титруемый р-р вводят 5 г  $\text{KCN}$ . Точность определения  $\text{SO}_4^{2-}$   $\pm 0,5\%$ . Мешают ионы  $\text{Pb}$ ,  $\text{Hg}(1+)$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  и щел.-зем. элементов, а также анионы, дающие осадок с  $\text{BaCl}_2$ .

**И. Криштофори**  
**60646. К открытию сульфат-ионов на бумажных хроматограммах. Кох-Фругони (A note on the detection of sulphate ions on paper chromatograms. Coch Frugoni Juan Alberto), J. Chromatogr., 1958, 1, № 1, 90—91 (англ.)**

Установлено, что при хроматографировании с р-рителями, содержащими  $\text{HCl}$ , и последующем высущивании хроматограмм на воздухе в тех местах хроматограммы, где имеется  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , появляются темные пятна. На этой основе разработан чувствительный метод открытия  $\text{SO}_4^{2-}$  (20 γ) на бумажных хроматограммах; чувствительность открытия увеличивается (5 γ) при рассматривании хроматограммы в УФ-свете. 5 мл анализируемого р-ра помещают на бумагу ватман № 1 и хроматографируют в течение 8 час. восходящим методом со смесью бутиловый спирт-1 и  $\text{HCl}$ . Хроматограмму вынимают из хроматографич. камеры, немедленно помещают в воздушный термостат и сушат при 105° до полного удаления р-рителя (~10 мин.). В присутствии  $\text{SO}_4^{2-}$  на хроматограмме в соответствующих местах появляются устойчивые темные пятна.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  также дает темное

окрашивание;  $\text{HNO}_3$  образует пятна, заметные лишь в УФ-свете. Пятна  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ , однако легко можно отличить от пятна  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по соответствующим значениям  $R_f$ . Катионы не мешают. При хроматографировании в течение > 8 час., а также при длительном высущивании хроматограмм наблюдается равномерное потемнение по всей полоске бумаги. **Ф. Судаков**  
**60647. Быстрое определение неорганической серы в различных формах, в частности в сульфидных рудах, восстановлением двухвалентным оловом в среде концентрированной фосфорной кислоты. Кибэ, Акадза, Сугишита (Rapid determination of inorganic sulfur in various forms, particularly in sulfide ores, by the tin (II)-strong phosphoric acid reduction method. Kiba Toshiyasu, Akaza Ikuko, Sugishita Nobuyuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 9, 972—975 (англ.)**

Ранее описанный метод определения сульфатной S, основанный на восстановлении S до  $\text{H}_2\text{S}$  с помощью  $\text{Sn}^{2+}$  в среде конц.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , отгонке образующегося  $\text{H}_2\text{S}$  и последующем его поглощении р-ром  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и йодометрич. титрованием (РЖХим, 1956, 68736), переработан применительно к определению различных форм S в неорганич. соединениях. Предложено 2 варианта: 1-й вариант состоит в непосредственной обработке анализируемого в-ва (AB) р-ром  $\text{Sn}^{2+}$  в конц.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и рекомендуется для определения S в сульфидных рудах, сульфидах и сульфитах; по 2-му варианту AB предварительно обрабатывают бромной водой для окисления, содержащейся S до сульфата и далее продолжают анализ, как в 1-м варианте. Предварительное окисление S в AB необходимо в случае определения S в тиосульфатах и роданидах. Метод позволяет из навески AB, содержащей 2—20 мг S, определять содержание S с точностью, значительно превышающей точность гравиметрич. метода. Продолжительность определения 20—30 мин.

**А. Немодрук**  
**60648. Титриметрический метод определения сульфатов в почвах и ирригационных водах. Асгар, Кайюм, Рана (A method for volumetric estimation of sulphates in soils and irrigation water. Asghar A. G., Qayyum M. A., Rana G. M.), Soil Sci. 1957, 83, № 3, 239—241 (англ.)**

Описан метод, основанный на осаждении  $\text{SO}_4^{2-}$  с помощью  $\text{BaCl}_2$  и обратном оттитровывании при pH 10 избытка  $\text{Ba}^{2+}$  р-ром комплексона III (I) с индикатором эриохромовым черным Т (II) в присутствии  $\text{KCN}$ . Для анализа отбирают 2 пробы по 10 мл анализируемой воды или почвенной вытяжки, содержащие 0,5—10 мг-экв/л  $\text{SO}_4^{2-}$ , и в одной из них определяют «общую жесткость» титрованием 0,02 н. р-ром I в присутствии II без добавления  $\text{KCN}$ . Ко 2-й пробе прибавляют 5 мл 0,025 н.  $\text{BaCl}_2$ , 20 капель аммиачного буферного р-ра (6,75 г/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 570 мл/л конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), р-р II с несколькими каплями 0,01 н.  $\text{KCN}$  и титруют 0,02 н. р-ром I до перехода красной окраски р-ра в синюю. Вычитанием из результата 2-го титрования результата 1-го титрования получают кол-во I, эквивалентное избытку  $\text{Ba}^{2+}$  и отвечающее кол-ву присутствующего  $\text{SO}_4^{2-}$ . Окончательный результат, выраженный в мг-экв/л  $\text{SO}_4^{2-}$ , вычисляют из графика, построенного в координатах: объем р-ра I в мл, израсходованный на обратное титрование  $\text{Ba}^{2+}$  — конц-ия  $\text{SO}_4^{2-}$  в мг-экв/л, и снятого по стандартным р-рам  $\text{SO}_4^{2-}$  с конц-иями 0,5—10 мг-экв/л. Метод прост, точен и пригоден для определения  $\text{SO}_4^{2-}$  в природных водах.

**А. Горюнов**  
**60649. Новый метод определения фтора методом дифференциальной фотометрии. Доссонь (Nouvelle méthode de dosage du fluor par absorptionmétrie différentielle. Daussonne Kléber), Inds et sci., 1957, 33, № 4, 21—23 (франц.)**

Для определения F в широком интервале конц-ий предложен метод, основанный на уменьшении интенсивности окраски сервокислого р-ра двойного сульфата аммония и  $Ce^{4+}$  в присутствии F-. 0,25 г (10% F) — 10 г (0,01—0,05% F) анализируемого в-ва подвергают щел. сплавлению (с NaOH или смесью  $Na_2O_2 + NaOH$ ) или обрабатывают разб. р-ром  $H_2SO_4$  или  $HClO_4$  с последующей отгонкой  $H_2SiF_6$  в обоих случаях. Для удержания  $Cl^-$  в р-ре перед перегонкой с  $HClO_4$  или  $H_2SO_4$  к анализируемому р-ру прибавляют 5 мл насыщ. р-ра  $Ag_2SO_4$ . В присутствии больших кол-в фосфатов дистиллят подвергают вторичной перегонке для устранения осаждения  $Ce(4+)$  ионами  $PO_4^{3-}$ . К полученному дистилляту прибавляют 25 мл реактива (20 г двойного сульфата аммония и Ce растворяют в 200 мл  $H_2SO_4$ , 1:1, разбавляют водой до 1 л и охлаждают до 20°), охлаждают до 20°, разбавляют водой до 250 мл и фотометрируют в 1-см кюветах со светофильтром Хильгера 601, используя в качестве р-ра сравнения дистил. воду с уд. сопротивлением  $\leq 30$  мкс F- в 250 мл р-ра. Ослабляющее действие F- на интенсивность окраски реактива сохраняется в течение нескольких дней. Ионы  $As^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Na^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  не мешают;  $Fe^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  и большинство восстановителей мешают.  $Bi^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $PO_4^{3-}$  и  $S^{2-}$  также мешают, но удаляются в описанных условиях анализа. Полученные результаты хорошо согласуются с данными торий-ализаринового титриметрич. метода. Т. Леви

**60650. Фотометрическое определение фтор-иона по его задерживающему влиянию на экстракцию. Сабо, Бек, Тот (A fluorid-ion extrakciógátláson alapuló kolorimetriás meghatározása. Szabó Zoltán, Beck Mihály, Tóth Kálmán), Magyar kém. folyóirat, 1958, 64, № 1, 35—37 (венг.; рез. англ.); Mikrochim. acta, 1958, № 2, 181—185 (англ.; рез. нем., франц.)**

Установлено, что чувствительность фотометрич. методов анализа, основанных на измерении уменьшения оптич. плотности окрашенного р-ра под влиянием определяемых ионов с комплексобразующими свойствами, может быть значительно повышена, если измерение изменения экстинкции производить в органич. фазе после экстрагирования окрашенного соединения органич. р-рителями, т. е. путем определения задерживающего влияния определяемого иона на экстракцию. В качестве иллюстрации изучена система роданид  $Fe(3+)$  — фторид. При опытах смешивали определенные кол-ва р-ров  $FeNH_4(SO_4)_2$  и  $NaSCN$ , прибавляли р-р определяемого F- (10—100  $\gamma$ ) и устанавливали pH на уровне  $2,9 \pm 0,03$ . Необходимость строгого поддержания pH диктуется тем, что при более низком pH задерживается диссоциация  $H_2F_2$  и родановой к-ты, а при более высоком pH образуются гидроксокомплексы. Экстрагирование проводили *n*-амиловым спиртом (15 мл *n*-амилового спирта на 50 мл анализируемого р-ра) и спирт. фазу фотометрировали. Ошибка определения F-  $\pm 5\%$ . Этим методом может быть определен также  $SiF_6^{2-}$ . Чувствительность метода 10  $\gamma$  F в 50 мл, что намного выше чувствительности других известных методов. Определению F- мешают  $PO_4^{3-}$ , органич. анионы,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  (по  $> 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л),  $SO_4^{2-}$  ( $> 10^{-4}$  моль/л) и  $Cl^-$  ( $> 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л). В присутствии этих ионов F следует предварительно от них отделить. И. Криштофери

**60651. Поведение фтора при обжиге флюорита (плавикового шпата). Гурьев С. Д., Иоффе В. П., Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1958, № 14, 58—60**

Изучено поведение F в процессе обжига проб Zn-концентрата при подготовке их для определения F.

Проведены опыты по обжигу флюорита при 700, 800, 900° в фарфоровых и F-тиглах. F определяли титриметрич. ториевым методом. Установлено, что продукты, содержащие F в форме флюорита и не содержащие сульфидной S, могут быть прокалены при 700° в течение 2 час. без потери F. При определении F в сульфидных продуктах пробы для окисления сульфидной S рекомендуется сплавлять пробы с  $Na_2O_2$ , не подвергая их обжигу. Г. Масленникова

**60652. Поведение шестивалентных вольфрама и молибдена при отделении фторидов методом Вилларда — Винтера. Бян Шу-цзюань, Май Сян-чжэнь (Behaviour of tungsten (VI) and molybdenum (VI) in the Willard — Winter method for isolation of fluoride. Liang Shu-chuan, Mai Hsiang-chen), Кэсюэ цзилу, Sci. Rec., 1957, 1, № 6, 411—415 (англ.)**

С целью разработки методики определения F в присутствии  $W(6+)$  и  $Mo(6+)$  изучено поведение  $W(6+)$  и  $Mo(6+)$  при отделении F- отгонкой в форме  $H_2SiF_6$ . Проведена отгонка F в присутствии различных кол-в  $WO_3$  и  $MoO_3$  с  $H_2SO_4$  (25 мл  $H_2SO_4$ , 1:1; т-ра отгонки  $150 \pm 5^\circ$ ), с  $HClO_4$  (10 мл 60%-ной  $HClO_4$ ; т-ра обычная), с  $H_3PO_4$  (10 мл 85%-ной  $H_3PO_4$  при  $F:WO_3 = 1:10$ , 25 мл при  $F:WO_3 = 1:100$  и 20 мл в присутствии любых кол-в  $MoO_3$ ;  $140-145^\circ$ ), со смесью  $HClO_4 + H_3PO_4$  (по 10 мл каждой к-ты;  $135-140^\circ$ ) и со смесью  $H_2SO_4 + H_3PO_4$  (25 мл  $H_2SO_4$  1:1, и 15 мл 85%-ной  $H_3PO_4$ ;  $150 \pm 5^\circ$ ). При отгонке с  $H_2SO_4$  в присутствии  $W(6+)$  получаются заниженные (на 13—25%) результаты определения F-; присутствие  $Mo(6+)$  влияния не оказывает. При отгонке с  $HClO_4$  в присутствии  $W(6+)$  также наблюдаются заниженные результаты (в присутствии  $Mo$  отгонка не производилась). При отгонке с  $H_3PO_4$  в присутствии как  $W(6+)$ , так и  $Mo(6+)$  получаются хорошие результаты, даже при определении малых кол-в F- (2 мг). Хорошие результаты получаются также при отгонке со смесью  $H_2SO_4 + H_3PO_4$  в присутствии как  $W(6+)$ , так и  $Mo(6+)$  и при отгонке со смесью  $HClO_4 + H_3PO_4$  в присутствии  $W(6+)$  (в присутствии  $Mo$  отгонка со смесью  $HClO_4 + H_3PO_4$  не производилась). По предположению авторов устранение мешающего влияния  $W(6+)$  на определение F- после отгонки с  $H_3PO_4$  обусловлено главным образом образованием фосфоровольфрамовой к-ты. На основании полученных результатов сделан вывод о возможности успешного использования  $H_3PO_4$  вместо  $HClO_4$  при отделении F- методом Вилларда — Винтера. Ф. Суданов

**60653. Определение малых количеств йодида в присутствии хлорида потенциометрическим титрованием. Стокс, Вулф (Determination of small amounts of iodide in the presence of chloride by potentiometric titration. Stokes R. H., Woolf L. A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1883—1885 (англ.)**

Рассмотрены теоретич. основы потенциометрич. титрования J- р-ром  $AgNO_3$  в присутствии  $Cl^-$ . Установлено, что определение J- возможно только в присутствии  $\geq 100$ -кратного избытка  $Cl^-$ ; в этом случае образуется комплексный ион  $AgCl_2^-$ , препятствующий осаждению  $AgCl$ . В меньших конц-иях  $Cl^-$  мешает титрованию J-. Н. Чудинов

**60654. Методика ртутро- и меркуриметрического определения хлор- и бром-ионов. Бесков С. Д., Слизковская О. А., Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 99, 167—180**

Подробно рассмотрены ртутро- и меркуриметрич. методы определения  $Cl^-$  и  $Br^-$  с целью внедрения их в учебную практику по колич. анализу в высших и средне-технич. учебных заведениях вместо дорогостоящего аргентометрич. метода. Ф. Суданов



**60655. Новый метод определения бромидов в морской воде.** Исибаси, Сигэмацу, Субата (Ishibashi Masayoshi, Shigematsu Tsunobu, Shibata Shozo), Нихон сёо-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 5, 275—278 (японск.; реф. англ.)

Описан новый, мочевино-арсеничный метод определения  $\text{Br}^-$  в морской воде. К 25—50 мл анализируемой воды прибавляют 15—20 мл 0,04 М  $\text{NaClO}$  и окисляют  $\text{Br}^-$  до  $\text{BrO}^-$  при pH 9,2. Через 5 мин. к р-ру прибавляют 8 мл 2 н.  $\text{NaOH}$  и 3 мл 5%-ного р-ра мочевины (для восстановления  $\text{BrO}^-$ ), энергично встряхивают в течение 1—2 мин., прибавляют 25 мл 0,04 н. р-ра  $\text{As}_2\text{O}_3$  (для восстановления избытка  $\text{ClO}^-$ ) и избыток  $\text{As}_2\text{O}_3$  оттитровывают йодометрически. По полученным результатам вычисляют содержание  $\text{Br}^-$ . Ошибка определения ~ 0,6%. Резюме авторов

**60656. Быстрый метод определения малых количеств карбонил никеля с помощью индикаторной трубки.** Кобаяси (Kobayashi Yoshitaka), Юки госэй гаккайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 9, 466—471 (японск.)

Для приготовления индикаторной трубки 0,1 г высушенного силикагеля (40—60 меш), содержащего 0,5%  $\text{AuCl}_3$ , набивают в стеклянную трубку диам. 2 и длиной 60—80 мм. Через эту трубку пропускают анализируемый газ (100 мл), содержащий  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (I), со скоростью 1 мл/сек; при этом окраска силикагеля изменяется из светло-желтой в сине-фиолетовую. Существует линейная зависимость между конц-ией I и длиной окрашенного участка трубки. Определяемая конц-ия 20—600 ч. I на 1 млн.; при использовании для анализа небольших кол-в газа определяемая конц-ия 50—2000 ч. I на 1 млн. Измерением миним. объема анализируемого газа, необходимого для окрашивания силикагеля при постоянной скорости пропускания газа, можно определять до 3 ч. I на 1 млн. Обсуждаются влияние таких факторов, как диаметр трубки, т-ра, присутствие  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Chem. Abstrs, 1957, 51, № 21, 16204. Hiroshi Kataoka

**60657. Определение аммиака с помощью карбоната меди.** Блинн, Гантер (Determination of ammonia with cupric carbonate. Blinn R. C., Gunther F. A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1882—1883 (англ.)

Разработаны 2 метода определения  $\text{NH}_4^+$  1-й титриметрич. метод, основан на растворении осадка карбоната  $\text{Cu}$  при титровании анализируемым р-ром. 2-й, фотометрич. метод, основан на образовании аммиачного комплекса  $\text{Cu}$ , окрашенного в синий цвет. По 1-му методу анализируемую пробу растворяют в отмеренном кол-ве 0,2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , фильтруют, прибавляют избыток безводн.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , снова фильтруют через вату в бюретку емк. 5—10 мл и полученным р-ром немедленно титруют заранее приготовленную реактивную смесь (к 1 мл 10%-ного р-ра  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  прибавляют стандартный р-р  $\text{CuSO}_4$ , полученный растворением 3,3 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды) до полного растворения осадка карбоната  $\text{Cu}$  и получения совершенно прозрачного синего р-ра. Титрование рекомендуется проводить дважды. По 2-му методу смешивают 10 мл 4%-ного р-ра  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2 мл р-ра  $\text{CuSO}_4$  1 мл анализируемого р-ра и 1 мл р-ра  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (22 г  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 100 мл воды) при тщательном перемешивании р-ра после прибавления каждого реактива, фильтруют и фотометрируют при 700 мμ. Определяемая конц-ия  $\text{NH}_4^+$  67—667 мг и 0,2—1,2 г в 100 мл р-ра для 1-го и 2-го методов соответственно. Закон Бера не соблюдается. Определению мешает  $\text{Cu}$ , не связанная в комплекс с  $\text{NH}_4^+$ , а также  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ag}$  и  $\text{Cd}$ . Н. Чудинова

**60658. Окисление гидразина перманганатом и сульфатом четырехвалентного церия в присутствии бромида и перманганатом в щелочной среде.** Банат, Шарма (Oxidation of hydrazine with permanganate and ceric-sulphate via bromide and by permanganate in alkaline medium. Banat M. G., Sharma B.), J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1956—1957 (1957), 7, № 2, 267—271 (англ.)

Разработаны 2 варианта определения гидразина (I) титрованием р-ром  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  или  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде в присутствии  $\text{KBr}$  и титрованием р-ром  $\text{KMnO}_4$  в щел. среде. По 1-му варианту к 25 мл ~ 0,1 н. р-ра I прибавляют 15—25 мл 12 н.  $\text{HCl}$ , 2—3 г  $\text{KBr}$  и титруют стандартным р-ром  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  или  $\text{KMnO}_4$ . Конечную точку определяют амперометрически по методу с резкой конечной точкой. По 2-му варианту к 25 мл ~ 0,1 н. р-ра I прибавляют 25 мл 0,5 М  $\text{KMnO}_4$ , 25 мл 30%-ного р-ра  $\text{KOH}$  (высокая конц-ия щелочи способствует более быстрому окислению I), выдерживают 3—5 мин., подкисляют, прибавляют 25 мл стандартного р-ра  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и избыток ее оттитровывают обратн. р-ром  $\text{KMnO}_4$ . Ошибка определения I по 1-му варианту составляет ≤ 0,4% (при титровании р-ром  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ) и ≤ 1,1% (при титровании р-ром  $\text{KMnO}_4$ ) и по 2-му варианту < 0,4%. Прямое титрование щел. р-ра  $\text{KMnO}_4$  р-ром хлоргидрата I в присутствии  $\text{BaCl}_2$  (осаждающего образующийся  $\text{MnO}_4^{2-}$  в форме  $\text{BaMnO}_4$ ) дает заниженные результаты. А. Немодрук

**60659. Полярографическое исследование гидросульфита натрия.** Петер (Nátriumditionit polarográfós vizsgálata. Péter Ferenc), Magyar kém. folyóirat, 1958, 64, № 1, 30—34 (венг.; реф. англ.)

Изучено полярографич. поведение  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (I) и разработан полярографич. метод его определения. Установлено, что при < 15—20° и pH 7—14 на полярограмме I появляется анодная волна при ~ 0,499 в. При ~ 20—25° появляется 2-я анодная и одновременно катодная волны одинаковой высоты. С повышением т-ры высота последних двух волн растет, тогда как 1-я анодная волна постепенно уменьшается и при ~ 90° исчезает совсем. Эти изменения обратимы — с понижением т-ры полностью восстанавливается первоначальная картина. По температурному коэф. и по влиянию уловия ртути на предельный ток авторы делают вывод, что последние 2 волны кинетич. характера и соответствуют какому-то продукту, получаемому на поверхности электрода и участвующему в анодной и катодной р-циях с одинаковым числом электронов (РЖХим, 1955, 54744). Для определения I используют 1-ю анодную волну. Калибровочный график строят по результатам полярографирования при 0° в затемненном сосуде в атмосфере  $\text{N}_2$  (в этих условиях I не подвергается разложению). Определяемая конц-ия I  $9 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-5}$  моль л.  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$  мешают; в присутствии  $\text{S}^{2-}$  в анализируемый р-р вводят  $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2$ . Для связывания  $\text{O}_2$  применяют  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Оптимальный pH 13. И. Криштофори

**60660. Пламенный спектральный анализ.** 2. Гото, Икэда, Нихон киндзюку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 2, A-25—A-31 (японск.)

Продолжение обзора пламеннофотометрич. методов определения Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe и Cr в различных сплавах и рудах. Библ. 33 назв. Начало обзора см. РЖХим, 1958, 21114. Ким Су Ен

**60661. Примеры фотометрических анализов.** Козэн (Vorführung photometrischen Analysen. Cohen A.), Chem. Rundschau, 1958, 11, № 3, 42—43 (нем.)

Краткое сообщение о возможных способах проведения фотометрич. определения Mn, Si, Al и P в сталях. В. Лыгин

**60662. Дуговой спектральный анализ руд, минералов, горных пород и других порошкообразных ве-**

ществ с использованием воздушного дутья. Русанов А. К. В сб.: Геохим. поиски руд. месторожд. в СССР, М., Госгеолтехиздат, 1957, 324—329. См. РЖХим, 1957, 63802.

60663. Спектральный анализ руд, содержащих редкие элементы. Чжан Дин-чжао, Хуасюэ тунбао, 1958, № 2, 65—72 (кит.).

Обзор. Библ. 40 назв.

Ф. Судаков

60664. Анализ монацита. Разделение и определение тория, церия и других редкоземельных элементов. Ямагиси, Хино (Yamagishi K., Hino K.), Сумитомо дэнки, Sumitomo Electr. Rev., 1957, № 67, 38—46 (японск.; рез. англ.).

Для анализа монацита применен йодатный метод, имеющий, по мнению авторов, преимущества перед другими известными методами в простоте. Th и Ce(4+) осаждают в форме йодатов в среде конц.  $\text{HNO}_3$ ; Ce(3+) и другие редкоземельные элементы при этом остаются в р-ре. После предварительного восстановления Ce(4+) до Ce(3+) перекисью водорода с помощью  $\text{KIO}_3$  осаждают один Th. В фильтрате после отделения осадка йодата тория Ce(3+) обратно окисляют с помощью  $\text{KBr}$  до Ce(4+) и осаждают в форме йодата. Другие редкоземельные элементы, остающиеся в фильтрате после отделения йодата Ce, анализируют обычными методами.

Резюме авторов

60665. Химический микроанализ тантало-ниобатов.

Ферьянчик Ф. А., Тр. Н.-и. горно-развед. ин-та «Нигризолото», 1957, вып. 23, 125—138.

Подробно описана схема полного микроанализа тантало-ниобатов, включая определение следующих компонентов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{ThO}_2$ , редкоземельных элементов, U, CaO, MgO, MnO,  $\text{ZrO}_2$  (+ $\text{HfO}_2$ ),  $\text{SnO}_2$ , CuO, PbO,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (потеря при прокаливании). Анализ выполняют из 3—4 порций образца; в 1-й порции определяют большинство компонентов, во 2-й — потерю при прокаливании и MnO, а в 3-й и 4-й — FeO. Первые 2 порции разлагают пиросульфатным сплавлением, последние два — плавиковой к-той. При больших содержаниях  $\text{SiO}_2$  пиросульфатное сплавление может быть заменено сплавлением с содой с последующим растворением плава в HCl или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Ф. Судаков

60666. Анализ плихвой платины. Маркова Н. В., Езерская Н. А., Тр. Н.-и. горно-развед. ин-та «Нигризолото», 1957, вып. 23, 139—145.

Описана методика анализа плихвой платины, содержащей 70—80% Pt, ~2% Rh + Ir + Pd, до 3% осмистого Ir, 15—20% неблагородных металлов (Cu, Ni и Fe) и ~3% пустой породы, состоящей в основном из хромита. Для анализа используют навески, не превышающие 0,3—0,5 г. Анализируемую пробу растворяют в царской водке. Нерастворимый остаток, состоящий из осмистого Ir и пустой породы, взвешивают и сплавляют с серебром и бурой при 1400°. Образующийся Ag-королек растворяют в  $\text{HNO}_3$  и нерастворившийся остаток (осмистый Ir) взвешивают; по разности определяют кол-во пустой породы. В фильтрате после отделения осмистого Ir и пустой породы осаждают в присутствии  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  неблагородные металлы в форме гидроокисей; Pt, Pd, Rh и Ir остаются в р-ре в форме нитритных комплексов. Осадок гидроокисей неблагородных металлов с выделившимся вместе металлич. Ag растворяют в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Из полученного р-ра аммиаком выделяют Fe в форме гидроокиси и определяют титрованием р-ром  $\text{TiCl}_3$  или колориметрированием с сульфосалициловой к-той. Оставшиеся в аммиачном фильтрате Cu и Ni определяют полярографически на фоне  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в присутствии желатини. Ag определяют титрованием гидрохиноном в присутствии индикатора о-дианизидина. Из р-ра нитритных комплексов осаждают Pd с помощью ди-

метилглиоксима, осадок растворяют в солянокислом р-ре тиомочевины и полученный желтый р-р колориметрируют. В фильтрате после отделения Pd растворяют нитритные комплексы (кипятят с конц. HCl), р-р цементируют цинком и определяют Pt осажждением в форме металла с помощью  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Rh и Ir определяют колориметрированием соответственно с  $\text{SnCl}_2$  и бензидином в отдельных порциях р-ра, полученного после разрушения нитритных комплексов и избытка диметилглиоксима кипячением с конц.  $\text{HNO}_3$ , отделения Rh и Ir от Pt осажждением с помощью ZnO и растворения осадка гидроокисей в HCl.

Ф. Судаков

60667. Определение остаточного алюминия и малых содержаний бора и циркония в чугунах и сталях при помощи спектрального анализа. Пригожина Э. С. В сб.: Машиностроитель Белоруссии. Вып. 4. Минск, 1957, 155—158.

Вследствие отсутствия стандартных эталонов для спектрального анализа и надежных хим. методов определения малых кол-в Al, B и Zr используют синтетич. эталоны без хим. контроля. Эталоны изготовляют смешением порошкообразного электролитич. железа с обезвоженным  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ . Порошок Fe дополнительно восстанавливают в смеси  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  при 600—700° и просеивают через сито 200 меш. После дозирования B, Al и Zr и перемешивания смесь прессуют при давл. 6000  $\text{kg/cm}^2$ . Определяемые конц-ии: B 0,001—0,1, Zr 0,1—0,3 и Al 0—0,005%. Спектр возбуждают в разряде дуги переменного тока при 5,5—7 а и регистрируют на среднем спектрографе. Анализ производят по линиям (в А): B 2497,3—Fe 2498,9; Zr 2571,4—Fe 2572 и Al 3082,2—Fe 3080,0. Способ введения в-ва в разряд, порядок построения градуировочных графиков и величина ошибки анализа не указаны.

Г. Кабисов

60668. Определение следовых количеств свинца и висмута в чугуне. Руни (The determination of trace amounts of lead and bismuth in cast iron. Rooney R. C.), Analyst, 1958, 83, № 983, 83—88 (англ.).

Описан метод, основанный на отделении Fe экстрагированием изобутилацетатом из р-ра HCl, на последующем извлечении Pb и Bi хлороформом в форме дитиолдтиокарбаминатов в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$ , тартрата и KCN и полярографич. определении на фоне подкисленного тартрата. 1—5 г образца растворяют в смеси 35 мл HCl (уд. в. 1,18) и 10 мл  $\text{HNO}_3$  (уд. в. 1,42) и выпаривают досуха. Остаток растворяют при нагревании в 20—30 мл HCl и охлаждают. Полученный р-р при помощи HCl переносят в мерную колбу емк. 100 мл или сразу в делительную воронку (в случае анализа чистого Fe, содержащего мало Mn и других примесей). В 1-м случае р-р разбавляют до метки соляной к-той, перемешивают, центрифугируют в течение 3—5 мин. при 300 об/мин, отбирают 20 мл (при навеске 1 г) или 80 мл (при навеске 4 г) центрифугата и помещают в делительную воронку. Прибавляют изобутилацетат (50 мл при навеске 1 г или 150 мл при навеске 4—5 г), встряхивают, отделяют водн. фазу и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 10 каплях HCl, добавляют 15 мл воды, нагревают до 80—90°, прибавляют ~ 0,1 г твердого  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , нагревают 3 мин. при 80—90°, охлаждают, переносят в делительную воронку, прибавляют 10 мл р-ра тартрата Na (200 г/л), 30 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 10 мл р-ра KCN (200 г/л) и 10 мл 0,1%-ного р-ра дитиолдтиокарбамината Na, вводят 15 мл  $\text{CHCl}_3$ , встряхивают в течение 1 мин. и отделяют  $\text{CHCl}_3$ -слой. Водн. слой встряхивают с двумя порциями  $\text{CHCl}_3$  по 10 и 5 мл и экстракты объединяют. Если содержание Pb или Bi > 0,01%, то экстрагируют тремя порциями  $\text{CHCl}_3$  по 15, 10 и 5 мл. Объединенные экстракты выпаривают досуха, прибавляют 2 мл  $\text{HNO}_3$  (уд. в. 1,42) и 2 мл  $\text{HClO}_4$  (уд. в.



1,54), упаривают до появления паров, нагревают до разрушения органич. в-в, выпаривают досуха и охлаждают. Остаток растворяют в 1 мл 5%-ной  $\text{HNO}_3$ , прибавляют 4 мл р-ра тартрата Na, переносят в полярографич. ячейку, пропускают  $\text{N}_2$  в течение 3–20 мин. (в зависимости от содержания Pb и Bi) и полярографируют. Для определения Bi используют волну при  $-0,45$  в, а для определения Pb — волну при  $-0,72$  в (по отношению к донному Hg-аноду). Cd, Tl, Cr и Sn не мешают; если в полярографируемом р-ре присутствует Mn в форме  $\text{MnO}_2$ , то прибавляют 1–2 мг  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ . Метод применим для определения до 0,00001% Pb и Bi; воспроизводимость результатов удовлетворительная.

Ф. Линкова  
60669. Ускоренный метод анализа кадмиевого сплава с применением трилона Б. Кузнецова Е. Т., Талалаева О. Д., Тихонов А. С., Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 151–154

Для анализа Cd-сплавов применен комплексонометрич. метод. 0,5 г сплава растворяют в 15 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) и выделившуюся в осадок метаоловянную к-ту после соответствующей обработки взвешивают в форме  $\text{SnO}_2$ . Фильтрат и промытые воды разбавляют водой до 250 мл. Для определения Pb к 50 мл полученного р-ра прибавляют 10 мл 10%-ного р-ра тартрата Na—K и 1 каплю р-ра метилового красного, нейтрализуют аммиаком, прибавляют 10 мл аммиачного буферного р-ра (350 мл 25%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 54 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 1 л воды), 10 мл 10%-ного р-ра NaCN (или KCN) и немного твердого эриохромового черного Т, разбавляют водой до ~100 мл и титруют 0,01 M р-ром комплексона III до перехода фиолетовой окраски р-ра в синюю. Для определения суммы Pb + Cd к другой аликвотной порции исходного р-ра 50 мл прибавляют избыток (40–50 мл) р-ра комплексона III и 1 каплю р-ра метилового красного, нейтрализуют аммиаком, прибавляют 10 мл аммиачного буферного р-ра, немного эриохромового черного Т и оттитровывают избыток комплексона III 0,01 M р-ром  $\text{MgSO}_4$  до перехода сине-зеленой окраски р-ра в синюю; по разности находят кол-во Cd. Продолжительность определения Pb и Cd 23–30 мин.

Ф. Судаков  
60670. Спектрофотометрическое определение алюминия и железа в промышленных кремнийсодержащих продуктах. Бриль (Détermination spectrophotométrique de l'aluminium et du fer dans les siliciums industriels. Bril J.), Mikrochim. acta, 1958, № 2, 212–219 (франц.; рез. нем., англ.)

Описан метод, основанный на спектрофотометрировании комплексов Al и Fe ферроном (I) (в качестве р-ра сравнения используют р-р I). К анализируемому р-ру прибавляют ацетатный буферный р-р с pH 4,7 и 0,2%-ный водн. р-р I. В указанных условиях комплекс Al с I имеет максимум и минимум светопоглощения соответственно при 365 и 440 мμ. В точке минимума светопоглощения комплекса Al с I меньше, чем светопоглощение I. Для комплекса I с  $\text{Fe}^{3+}$  обнаружено 2 максимума светопоглощения при 360–370 и 600 мμ, а также минимум светопоглощения в области 420–500 мμ. Для определения Al и Fe при их совместном присутствии измеряют светопоглощение при 365 и 600 мμ; по результатам последнего измерения с помощью калибровочного графика находят содержание Fe, а затем вычисляют приходящееся на его долю светопоглощение при 365 мμ. При конц-ях обоих катионов  $\leq 2$  μ/мл закон Бера соблюдается. Для Al-комплекса светопоглощение при 365 мμ постоянно при pH 4,9–5,35; для Fe-комплекса постоянство светопоглощения при 365 и 600 мμ наблюдается при pH 4–5,5. Определению Al мешают Cu и Zn, если их кол-во превышает соответственно 25 и 15% по отно-

шению к определяемому кол-ву Al. В присутствии Ti необходимо вводить поправку в результаты измерения светопоглощения при 365 мμ. Значительно превосходящие кол-ва Fe перед определением Al отделяют методом эфирной экстракции. Этот прием используют при определении Al в ферросилициях или ферроборе. Определению мешают также Zr, Be и Ga.

Н. Полянский  
60671. Анализ пылей свинцового, медного и цинкового производства. Файнберг С. Ю., Бляхман А. А., Станкова С. М., Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1958, № 14, 29–50

Описана схема анализа пылей свинцового, медного и цинкового произ-ва с приведением подробных методик определения Sb, Sn, Se, Te, Mo, Ni и С. Установлено, что анализ пылей целесообразно начинать с определения As и Sb, так как в зависимости от их содержания выбирают метод анализа и величину навески для определения других компонентов. Содержание Se и Te определяют ход анализа для Mo. Для определения  $< 0,5\%$  Sb применяют фотометрич. метод с кристаллическим фиолетовым, а для определения больших кол-в Sb — броматометрич. титрование в присутствии метилового оранжевого. Максим. ошибка фотометрич. определения Sb 12–15% при содержании 0,016–0,021% Sb. При титриметрич. определении Sb в присутствии Fe получены результаты, завышенные на 0,11–0,16%. Перед определением Sn необходимо отделять As отгонкой в форме  $\text{AsCl}_3$  в присутствии гидразина и KBr (или  $\text{NH}_4\text{Br}$ ) из солянокислого р-ра. Отгонку  $\text{AsCl}_3$  производят в приборе с брызгоуловителем. Sn затем выделяют соосаждением с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; осадок прокалывают, сплавляют со смесью  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и NaOH и Sn определяют йодометрич. методом. Se отделяют от Te, Au и других элементов отгонкой в форме  $\text{SeBr}_3$  в спец. приборе, собирая дистиллят в воду, и после гидролитич. разложения  $\text{SeBr}_3$  на  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и HBr определяют Se йодометрически. Te выделяют из анализируемого р-ра действием  $\text{SnCl}_2$  и определяют также йодометрически. В присутствии  $> 2$  мг Sb в пробе Se и Te выделяют совместно с помощью  $\text{SnCl}_2$ , осадок растворяют в HBr и отгоняют Se. Результаты отделения Se отгонкой  $\text{SeBr}_3$  и обычным методом (с гидразином) удовлетворительно совпадают. Описанным методом можно обнаружить 0,003–0,004% Se и Te. Mo определяют роданидным методом в присутствии тиомочевины. При содержании в колориметрируемом р-ре  $> 0,25$  мг Se и Te их предварительно отделяют в виде металлов пропусканием  $\text{SO}_2$ . Ni определяют фотометрически с диметилглиоксимом в щел. р-ре в присутствии тартрата Na—K и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  после концентрирования его осаждением сухим диметилглиоксимом. С определяют методом сжигания в трубчатой печи в токе  $\text{O}_2$ ;  $\text{CO}_2$  улавливают р-ром  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и избыток последнего оттитровывают соляной к-той.

Р. Моторкина  
60672. Фазовый анализ продуктов пирометаллургического передела на соединения железа, меди, свинца и цинка. Филиппова Н. А., Судилковская Е. М., Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1958, № 14, 112–128

Изучена возможность применения предложенных ранее методик фазового анализа соединений Fe, Cu, Pb и Zn в рудах, шлаках и других объектах к анализу продуктов пирометаллургии. передела. При определении металлич. Fe применим медносульфатный и сулемовый методы (сулемовый метод применим при содержании Fe  $> 2\%$ ). При определении  $< 1\%$  Fe медносульфатным методом отношение навесок анализируемого образца и  $\text{CuSO}_4$  должно составлять 1:1 и 1:2, при определении  $\sim 30\%$  Fe  $\geq 1:5$ , при определении  $15\%$  Fe  $\geq 1:75$ . Продолжительность обработки

1—2 часа. В случае применения сулемового метода к анализу материалов, содержащих сульфиды, продолжительность кипячения увеличивают до 3 мин. (вместо обычной 1 мин.). Сумму металлич. Fe и Fe сульфида Fe(2+) при содержании < 2% сульфидной S рекомендуется определять методом Христофорова и Бразниковой. Раздельное определение Fe окиси и закиси возможно в материалах, не содержащих сульфидов и содержащих < 1—2% металлич. фаз. Предложена новая методика фазового анализа шлака агломерата, клинкера и нека на содержание Pb. Навеску образца ~ 0,5—1 г обрабатывают 30%-ным р-ром  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (50—100 мл), кипятят 10 мин., фильтруют и промывают; при этом в р-р переходят  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbSO}_4$  и Pb силикатов. Остаток обрабатывают 5%-ным р-ром  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (50 мл) в течение 30 мин. при 18—20° (растворяется металлич. Pb). Для растворения ферритового Pb остаток обрабатывают 2,4%-ной HCl (100 мл), содержащей 4 г гипофосфита Ca, в течение 1 часа при 18—20°. Остаток обрабатывают с помощью 100 мл р-ра  $\text{FeCl}_3$  (60 г/л  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 250 г/л NaCl) в течение 7 час. при 18—20°; при этом в р-р переходит PbS, а Pb труднорастворимых силикатов и ферритов остается нерастворившимся. Изменена методика Н. И. Солнцева, Э. И. Дубовицкой и А. Д. Евсеевой (РЖХим, 1955, 26496) для анализа продуктов пирометаллургич. передела на соединения Zn (Zn сульфида извлекают р-ром  $\text{FeCl}_3$ , содержащим 30 г/л  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 10 мл/л HCl). Измененная методика позволяет определять раздельно Zn окиси, силиката, феррита, сульфида и труднорастворимых соединений. При анализе многих образцов на Zn и Pb по указанным методикам получены удовлетворительные результаты. Установлено, что методика фазового анализа на соединения Cu, применяемая для анализа руд, пригодна только для анализа материалов, содержащих < 3% Cu. Применение  $\text{AgNO}_3$  для определения металлич. Cu невозможно, так как в этом случае в р-р одновременно переходят сульфид.

Р. Моторкина

**60673. Методы определения следовых количеств примесей в реакторных материалах. Минчевский** (Metody oznaczania śladowych zanieczyszczeń w materiałach reaktorowych. Minczewski Jerzy), Nukleonika, 1957, 2, № 4, 617—629 (польск.; русск., англ.)

Обзор методов (в особенности методов, разработанных в Польше) определения следовых кол-в примесей в реакторных материалах. Особое внимание уделено методам определения В в графите и других материалах. Подробно рассмотрены методы определения Li, Na, K и Ca, а также методы испытания чистоты урана и вспомогательных материалов. Библ. 54 назв.

Резюме автора

**60674. Применение радиоактивных изотопов в пробирном анализе. Фридман И. Д., Кузнецова Л. Н., Попова Н. Н., Тр. Н.-л. горно-развед. ин-та «Нитризолото», 1957, вып. 23, 112—115**

Описаны результаты предварительных опытов по применению радиоактивного изотопа  $\text{Au}^{198}$  для определения потерь Au при шихтовке и плавке хвостов цианирования Au-содержащих руд и в процессе купелирования. Установлено, что наименьшие потери Au в шлаках получаются при перетирании навески, измельченной до  $-0,15 \text{ мм}$ , с 150% глета и в случае плавки пробы с  $\text{Na}_2\text{S}$  с последующей промывкой плава свинцом, а также при плавке на Cu-королке. Потери Au в процессе купелирования за счет всасывания каплей относительно велики и зависят от материала капли, присутствующих в свинце примесей и условий проведения купелирования; во всех случаях поверхностный слой капли оказывается более обогащенным золотом, чем внутренняя часть.

Ф. Судаков

**60675. Определение следовых количеств металлов с помощью микрополярографа. Дьёрбири** (Fémnyomok meghatározása mikropolarográfal. Gyöngyösi Károlyné), Elem. ipar, 1957, 11, № 11—12, 243—247 (венг.)

Описаны методики определения следовых кол-в Ni и Pb в пищевых продуктах с помощью микрополярографа Гейровского. Во избежание мешающего влияния  $\text{O}_2$  полярографирование проводят в атмосфере  $\text{N}_2$  или  $\text{H}_2$ . Определяемый минимум для Ni  $2,94 \cdot 10^{-7} \text{ г}$  (объем полярографируемого р-ра 2 мл, фон 0,5 мл 0,5 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), определяемый максимум для Pb  $10^{-7} \text{ г}$  (объем р-ра 2 мл, фон 0,5 мл разб.  $\text{HNO}_3$ ). Отмечается возможность определения еще меньших кол-в этих металлов. Во всех случаях получаются хорошо воспроизводимые результаты.

И. Криштофори

**60676 К. Амперометрическое (полярометрическое) титрование в анализе минерального сырья. Метод, руководство. Сонгина О. А. М., Гостеолтехиздат, 1957, 211 стр., илл., 8 р. 90 к.**

**60677 Д. Радиоактивный метод в применении к определению микроколичеств примесей в некоторых технических объектах. Кулак А. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1958**

## АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор А. А. Черкасский

**60678. Потенциометрическое титрование органических кислот и оснований в отсутствие растворителя. I. Титрование уксусной кислоты и органических оснований с помощью стеклянного и водородного электродов. Тутунджич, Путанов** (Потенциометрическое титрование органических кислот и оснований в отсутствие растворителя. I. Титрование уксусной кислоты и органических оснований с помощью стеклянного и водородного электродов. Тутунджич, Путанов), Хим. индустрия, 1957, № 1, 1—14 (сербо-хорв.; рез. нем.)

С целью изучения возможностей потенциометрических исследований в неводн. р-рах приведены кривые титрования  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (I) с помощью пиридина, анилина, хинолина, анилина, 2,4 и 2,5-лугидина, а также кривые титрования указанных органич. оснований (II) с помощью I при  $22 \pm 0,5^\circ$ . Титрование выполняли со стеклянным и водородным (Pt-пластинка с площадью  $1,5 \text{ см}^2$ ) индикаторными электродами и стандартным насыщ.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -электродом, соединенным с титруемой жидкостью с помощью насыщ. водн. р-ра KCl и насыщ. р-ра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в жидкости, идентичной с титруемым органич. соединением. Наилучшие результаты получены со стандартным Ag-электродом, погруженным в II.

Н. Туркевич

**60679. Усовершенствованный способ выполнения капельных реакций при помощи целлофановой мембраны. Камбер** (An improved technique for spot testing, using a 'cellophane' membrane. Camber B.), Nature, 1958, 181, № 4602, 124 (англ.)

Для выполнения капельных р-ций рекомендуется пользоваться вместо фильтровальной бумаги целлофановой мембраной (ЦМ), обеспечивающей большую отчетливость окраски и облегчающей сравнение тонов. Напр., пробирку с несколькими каплями летучего альдегида или кетона накрывают куском целлофана, смоченного 5%-ным р-ром  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , и закрепляют

ЦМ резинов. р-ра гидразина, причем на опытах с не- с р-ром в-в- чивают и н- носят кап- при выпол-

**60680. Хро-** при помо- (Papierchromatographie) Phenanthroline, Pharmazie, 1958, 3, 101—102 (нем.)

Описаны аналитич. бумаж. со- фированн- кация этих- всех компо- водят нейт- = 3:1). Хр- ют 0,05%-н- при чем опр- влях образ- значения R- восходящей

**60681. Хр-** компонент- скн, У- matograph of azeotropic Priestley Chem., 1958, 1, 1—14 (англ.)

Хромато- разделения- ны 3-компо- ацетата; х- ацетонитри- ная смесь- ацетата и- медную ко- ром адсор- диатилгекс- сти вводя-

диафрагму- скоростью- черчивает- ходящего- тром и п-

компонент- классов, д- мощью по- ду содерж- шением и-

зультатов-  $\pm 0,5\%$  пр- при соде- конц-ия н-

**60682. В-** в разб- Флаш- Лаб- и- tion im- Flasc- ha M., № 3—4, 1958, 1, 1—14 (англ.)

Сублим- шавелево- ж-т) с це- трубе и- стей, сое-

9 химия,



ЦМ резиновой тесьмой. На ЦМ наносят каплю насыщ. р-ра гидроксида салициловой к-ты в 5%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , причем на ЦМ образуется окрашенное пятно. При опытах с нелетучими в-вами (оксостероиды) пробирку с р-ром в-ва закрывают ЦМ, на мгновение переворачивают и на смоченную испытуемым р-ром ЦМ наносят каплю реактива. Описанный способ применим при выполнении любых цветных р-ций в водн. р-рах.

Т. Леви

60680. Хроматографическое разделение на бумаге при помощи катионообменной бумаги. Иллинг (Papierchromatographische Trennungen mit Kationenaustauscherpapieren. Illing Gerhard), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 12, 581—582 (нем.)

Описаны хроматографич. разделение смеси низших алифатич. моно- и дикарбоновых к-т и лактонов на бумаге, содержащей 5% катионита дауэкс-50 и сульфированную в ядро полиэфирную смолу, и идентификация этих в-в. После полной нейтр-ции и омыления всех компонент 1 н. р-ром NaOH, разделение производят нейтр. смесью р-рителей (н-пропанол:  $\text{H}_2\text{O} = 3:1$ ). Хроматограмму сушат на воздухе и проявляют 0,05%-ным спирт. р-ром бромфенолового синего, причем определяются и лактоны, которые в этих условиях образуют свободные оксикислоты. Приведены значения  $R_f$  для 19 к-т и лактонов при односторонней восходящей хроматографии.

Ю. Лянде

60681. Хроматография в газовой фазе. Определение компонент при изучении азеотропных смесей. Хаскин, Уоррен, Пристли, Ярборо (Gas chromatography. Determination of constituents in the study of azeotropes. Haskin J. F., Warren G. W., Priestley L. J., Yarborough V. A.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 217—219 (англ.)

Хроматография в газовой фазе использована для разделения и анализа азеотропных смесей. Исследованы 3-компонентные смеси ацетона, метанола и метилацетата; хлороформа, 2-пропанола и метилэтилкетона; ацетонитрила, этанола и третиламина и 4-компонентная смесь ди-н-бутилового эфира, 1-бутанола, н-бутилацетата и воды. Для разделения смесей используют медную колонку, заполненную целитом 545, на которую адсорбирована высококипящая жидкость (напр., диэтилгексифталат), 0,01—0,02 мл испытуемой жидкости вводят при помощи шприца сквозь резиновую диафрагму в ток  $\text{He}$ , проходящий через колонку со скоростью 50—150 мл/мин. Самопишущий прибор вычерчивает кривую изменения теплопроводности выходящего газа. Площади кривых измеряют планиметром и по их отношению вычисляют содержание компонент в смеси. При анализе смесей в-в разных классов, для вычисления содержания компонент, с помощью искусств. смесей определяют зависимость между содержанием каждой компоненты в смеси и отношением измеренных площадей. Воспроизводимость результатов от  $\pm 0,5$  до  $\pm 4,4\%$ . Максим. отклонение  $\pm 0,5\%$  при содержании компоненты  $> 60\%$  и  $\pm 10\%$  при содержании ее  $\sim 10\%$ . Миним. открываемая конц-я компонент 0,01—0,05%.

Ю. Лянде

60682. Непрерывная фракционная микросублимация в разъемной или протой трубке для сублимации. Флашентрегер, Абдель-Ваххаб, Хабиб-Лабиб (Kontinuierliche, fraktionierte Mikrosublimation im geteilten oder einfachen Sublimationsrohr. Flaschenträger B., Abdel-Wahhab Samiha M., Habib Labib G.), Mikrochim. acta, 1957, № 3—4, 390—395 (нем.; рез. англ., франц.)

Сублимацию микроколичеств органич. в-в (напр., щавелевой, янтарной, фурандикарбоновой и других к-т) с целью их разделения можно осуществлять в трубке из стекла пирекс, состоящей из четырех частей, соединенных высоковакуумными шлифами. Суб-

лимацию проводят, нагревая трубку при продвижении ее через трубчатую печь. Кол-ва возгона в отдельных фракциях определяют взвешиванием отдельных частей трубки. Этот же процесс можно проводить и в цельной трубке из простого стекла. Для разделения фракций трубку разрезают на несколько частей. Кол-во возгона в каждой фракции определяют растворением и титрованием его р-ром NaOH. Метод пригоден для работы при давл. 1,0—0,001 мм рт. ст. В таблицах приведены т-ры сублимации и выходы сублимата двухосновных органич. к-т и гипсуровой к-ты при указанных давлениях.

Е. Терентьева

60683. Количественный анализ в инфракрасной области. — (Infrared quantitative analysis data.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 454 (англ.)

Приведены интервалы конц-ий, погрешность определения, длина волны, описание и характеристики спектрометра, фаза пробы, метод измерения светопоглощения и другие характеристики для определений 2-пентанола в смеси с 2-бромпентаном и 3-бромпентаном, толуола в 1-хлор-1-пентен-3-оне, 1-хлор-1-пентен-3-она в 1-хлор-3-этил-1-пентен-4-ин-3-оле, хлорциклина и прамоксина в смесях, 2-, 3- и 4-этилтолуолов в смесях этилтолуолов, этана, пропана, изобутана и н-бутана, смесей фенола, циклогексена, циклогексанола и циклогексанола, N-( $\beta$ -оксиэтил)-фенилацетамида в присутствии этаноламина и этилфенилацетата. Те же характеристики приведены для определений смесей: изобутана, н-бутана, изопентана и н-пентана; изобутана и ацетилена; этилена, пропилена, 2-метилпропилена, бутена-1, цис- и транс-бутенов-2. Т. Леви

60684. Новый метод быстрого хроматографического определения группового состава углеводородных смесей с применением индикаторов. Пэн Шао-и, Тан Сюэ-юань, Цзян Шэн-цзе, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 10, 303 (кит.). При хроматографич. определении углеводородов в качестве индикаторов применены  $\text{CH}_3\text{I}$  (I) и  $\text{I}_2$  (II). I близок к ароматич. углеводородам (III) по способности к адсорбции на силикагеле и может применяться для индикации зоны, соответствующей III, на хроматограмме их смеси с парафинами (IV), так как при действии света I разлагается с появлением красной окраски. II обесцвечивается при взаимодействии с олефинами (V), поэтому колонка из силикагеля, содержащего 0,05% II, обесцвечивается в зоне V. Такая же колонка применяется для анализа смеси III, IV и V, к которой прибавляют немного I. Адсорбцию и проявление хроматограммы проводят в темноте, затем колонку освещают: в верхней части появляется красная зона III, в середине — бесцветная зона V и внизу окрашенная йодом зона IV. По ширине полос можно определить колич. отношения содержания III—V.

Сун Ин-чжу

60685. Заметки об органическом анализе. VI. Микроопределение активного водорода в очень трудно-растворимых веществах. Перолд, Снайман (Aspects of organic analysis. VI. The micro-determination of active hydrogen in highly insoluble substances. Perold G. W., Snyman Johanna M. (née Theron), Mikrochim. acta, 1958, № 2, 225—227 (англ.; рез. нем., франц.)

При микроопределении активного H в очень трудно-растворимых в-вах методом Церевитинова рекомендуется применять в качестве р-рителя кайролин (1-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин) (I), который может быть получен гидрированием гидрата йодметилата хинолина в этаноле над окисью Pt под давлением (Bahner C. T. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 4198). Определение проводят по способу Прегля, в который введены следующие изменения: а) в качестве моно-

метрич. жидкости применяют парафин с т. кип. 340—360° (650 мм рт. ст.); б) навеску в-ва и точно 0,2 мл I помещают в короткое колено, а 0,5 мл реактива Гриньяра (в ди-н-бутиловом эфире) и 0,3 мл I — в длинное колено реакционной трубки; в) во время определения реакционную трубку непрерывно встряхивают; г) определение проводят при 36°. Точность метода и воспроизводимость не более  $\pm 0,02\%$ . Сообщение V см. S. Afric. Industr. Chemist, 1952, 6, 274.

Н. Безингер

**60686.** Щелочной раствор брома как реактив в объемном анализе. I. Определение аммиака, мочевины и тиомочевины. II. Определение изопропилового спирта и ацетона раздельно и при совместном присутствии. Гровер, Мехротра (Alkaline bromine as volumetric reagent, analytical applications. Part I. Estimation of ammonia, urea and thiourea. Part II. Estimation of isopropyl alcohol and acetone singly as well as in mixture. Grover K. C., Mehrotra F. C.), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 4, 267—273, 274—276 (англ.)

I. Исследована окисляющая способность щел. р-ров гипобромита (I) и гипойодита (II). Показано, что I, взятый в 50—100%-ном избытке, количественно окисляет  $\text{NH}_3$  (III),  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (IV) и  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  (V) в соответствии с ур-ниями:  $2\text{NH}_3 + 3\text{OBr}^- \rightarrow 3\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ ;  $3\text{OBr}^- + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{Br}^-$ ;  $7\text{OBr}^- + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 7\text{Br}^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 4_2\text{HO} + \text{N}_2$ . II не окисляет III и IV, а V окисляет по ур-нию  $4\text{OJ}^- + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{J}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ . На основании этого предложен объемный метод определения III, IV и V. К 20 мл 0,1 н. р-ра бромидбромата прибавляют 5 мл 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , оставляют на 10 мин. при 40°, прибавляют 8 мл 1 н. р-ра NaOH, р-р перемешивают и прибавляют исследуемое в-во. Через 10—20 мин. прибавляют 25 мл 0,25 н. р-ра KJ, 25 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и титруют 0,1 н. р-ром  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Одновременно проводят контрольный опыт. При анализе смеси, содержащей IV и V, сначала определяют V окислением II, для чего навеску в-ва обрабатывают р-ром, приготовленным следующим образом: к р-ру 0,5 г KJ в 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  прибавляют 5 мл 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 25 мл 0,1 н. р-ра  $\text{KJO}_3$ ; смесь оставляют на 10 мин. и приливают 7 мл 1 н. р-ра NaOH. Не вошедший в р-цию II титруют, как описано выше.

II. Показано, что I количественно окисляет  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (VI) и  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (VII) в соответствии с ур-ниями:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + 5\text{OBr}^- + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Br}^-$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 4\text{OBr}^- + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{Br}^-$ . Окисление VI происходит при т-ре кипения р-ра в течение 1 часа, окисление VII — при комнатной т-ре в течение 10 мин. Анализ проводят, как описано для III, IV и V. Как показано ранее (РЖХим, 1956, 46394), VI окисляется 1 н. р-ром  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в кислой среде при комнатной т-ре по ур-нию  $3(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow 3(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ . Комбинирование этих двух методов дает возможность определять VI и VII при совместном присутствии.

Н. Безингер

**60687.** Бромталлиевая кислота — новый реактив для идентификации органических оснований. Сандри (Die Bromthalliumsäure als neues Reagens zum Nachweis organischer Basen. Sandri Giovanni), Mikrochim. acta, 1958, № 2, 253—258 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучено применение  $\text{HTlBr}_4$  (I) в качестве реактива для идентификации разных органич., ароматич. и алифатич. оснований микрориспалоскопич. методом. При смешении р-ра бромгидрата основания в разб.  $\text{HBr}$  с 2—3%-ным р-ром I пиридин, а-пиколилин, хинолин, тексаметилентетрамин, холин, бетаин, кофеин (II), теобромин (III), теофиллин (IV) и амид никотиновой

к-ты дают с I продукты присоединения (1:1) или гидраты, образующие характерные кристаллы, пригодные для идентификации оснований. Приведены микрофотографии кристаллов. Чувствительность р-ции I с алкалоидами 100—200  $\mu\text{г}/\text{мл}$ , но при этом не всегда получаются кристаллич. в-ва. Особенно характерные и хорошо идентифицируемые кристаллы образуют пурпурные основания (II—IV).

С. Розенфельд

**60688.** Новые, содержащие серебро катализаторы для элементарного анализа сжиганием. Горачек, Кёрбл (New silver-containing catalysts for elemental combustion analysis. Horáček J., Korb J.), Chemistry and Industry, 1958, № 4, 101—102 (англ.)

В дополнение к ранее известному катализатору  $\text{AgMnO}_2$ , вероятно, представляющему собой мод. дисперсию Ag в  $\text{MnO}_2$ , получены новые аналогичные катализаторы, содержащие Ag в диспергированном состоянии. К р-ру  $\text{FeSO}_4$  прибавляли аммиачный р-р  $\text{AgNO}_3$  и нагревали образовавшийся осадок до 550°. Таким путем получали катализаторы из сульфатов  $\text{Mn}(2+)$ ,  $\text{Ce}(3+)$  и  $\text{Co}$  (последний в присутствии NaOH). Сжигание органич. в-в в полумикрометодом в присутствии этих катализаторов (толщина слоя 35 мм, скорость подачи  $\text{O}_2$  30—180 мл/мин) длится 5—10 мин. и дает очень точные результаты для содержания С. Максим. отклонение  $\pm 0,3\%$ . Катализаторы активно абсорбируют Cl, Br, J и окислы S.

М. Пасманик

**60689.** Быстрое определение малых количеств углерода в неорганических и органических веществах при помощи измерения электропроводности. Малисса (Beitrag zur raschen Bestimmung kleiner Kohlenstoffmengen in anorganischen und organischen Substanzen mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung. Malissa H.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 553—562 (нем.; рез. англ., франц.)

0,5—1,0 мг в-ва сжигают в токе  $\text{O}_2$ , пропускают газообразные продукты сжигания, содержащие  $\text{CO}_2$ , при постоянном давлении, поддерживаемом системой насосов, через поглотительный 0,005 н. р-р NaOH и непрерывно автоматически измеряют электропроводность (Э) поглотительного р-ра по сравнению со стандартным р-ром. По изменениям величин Э и на основании их сравнения с величинами Э, полученными при сжигании стандартных в-в, вычисляют содержание С в в-ве. Сжигание можно проводить в любом приборе, приспособленном для поддержания постоянного давления, но лучше всего в платиновом микротигле, помещенном в спец. печь (приведены схемы). Метод выгодно отличается от метода Прегля тем, что в процессе анализа производится только одно взвешивание (навеска). Продолжительность одного определения  $\sim 2,5$  мин. (не считая времени для взятия навески). Точность метода 0,3%. При сжигании при равномерно повышающейся т-ре можно определять относительное содержание С, связанного в молекуле различными хим. связями. Возможность непрерывной регистрации процесса сжигания может быть использована в научной работе и при производственном контроле. Если в-во содержит S, газы сжигания до поглощения р-ром NaOH пропускают через ионообменный леваит, поглощающий  $\text{SO}_2$ .

Е. Терентьев

**60690.** Йодометрические микро- и ультрамикрометоды определения С и Н. Определение соотношения С:Н без взвешивания. Унтерцаухер (Über die jodometrische Mikro- und Ultramikro-C-H-Bestimmung. Die Bestimmung des Verhältnisses C:H ohne Wägung. Unterzaucher Josef), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 448—468 (нем.; рез. англ., франц.)

В основу йодометрич. определения С и Н положен известный метод, разработанный автором для прямого определения О в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Навеску органич. в-ва сжигают в токе воздуха над  $\text{CuO}$ . Галоиды поглощают ме-

таллич. Аг (600°) удаля. В качестве осушителя  $\text{H}_2\text{O}$  в спец. лонгитимном аналитическом аппарате, оборудованном парной, та. татом и оп. щество мет. менены об. даже не н. должитель. 4 мг точно. Метод обес. определения. джа анали. **60691.** За. венном м. в органич. проп. the mikroana. ganischen chim. act. Бюрер: шие О мет. соединении. нако уже присутстви. ли помещ. металл. висимости **60692.** Ви. азота по 1958, №. Метод о. конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  жубеву (По. определени. газа в жид. определени. в конич. ко. катализато. 20 мл 0,5 н. вают р-р п. объем р-ра. ют во вне. осуд в-ва.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при. дикатора, небольшое 4—8 мл 40. крышкой и. ют на 6—8. при 37°. К. внутренне. до переходя. новременн. твления р. спирт. р-р. спирт. р-р. спирта и 1. но определ. (абсолютн. **60693.** Б. органиче. (Rapid C. nic Comp. Analyt.



таллич. Ag, окислы S — хроматом Pb. Нагретая Cu (600°) удаляет из газов O<sub>2</sub> и разлагает окислы азота. В качестве газа-вытеснителя применяют N<sub>2</sub>. Образующуюся H<sub>2</sub>O изолируют путем вымораживания при -70° в спец. ловушке. CO<sub>2</sub> минует все поглотители, над угольным контактом превращается в CO, а затем в результате р-ции с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> выделяет эквивалентное кол-во йода, определяемое титрованием р-ром Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после окисления его до JO<sup>-3</sup> бромом. Воду из ловушки испаряют, также превращают в CO над угольным контактом и определяют CO описанным способом. Преимущество метода состоит в том, что весовые анализы заменяются объемными и для определения отношения C : H даже не надо устанавливать титр р-ра Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Продолжительность анализа 75 мин. При навеске в-ва 3—4 мг точность определения C ± 0,1% абс., H ± 0,04% абс. Метод обеспечивает исключительно высокую точность определения H. Подробно описаны аппаратура и методика анализа.

Е. Терентьева  
60691. Замечание к статье: Бюргер «О непосредственном микроаналитическом определении кислорода в органических соединениях». Конуэй (Remark upon the article by K. Bürger, «Beitrag zur direkten mikroanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Verbindungen». Conway H. S.), Mikrochim. acta, 1957, № 6, 849 (англ.)

Бюргер указывает, что непосредственное определение O методом Унтэрхаузера неприменимо к органич. соединениям, содержащим S (РЖХим, 1958, 24899). Однако уже было показано (РЖХим, 1956, 7164), что в присутствии S получаются правильные результаты, если поместить в ток газа, выходящего из горячего угля, металлич. Cu при 900°. Этот вариант пригоден вне зависимости от метода определения CO. М. Пасманик

60692. Видоизмененный метод определения общего азота по Кьельдалю. Мякина Н. Б., Почвоведение, 1958, № 1, 106—110 (рез. англ.)

Метод основан на минерализации органич. в-ва конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с катализатором HgO или Se по И. Ф. Голубеву (Почвоведение, 1935, № 10) и применении для определения образующегося NH<sub>3</sub> процесса диффузии газа в жидкость вместо перегородки и использован для определения N в почвах. 0,3—2 г почвы кипятят 10 мин. в конич. колбе с 5 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и небольшим кол-вом катализатора, охлаждают, прибавляют 30 мл воды и 20 мл 0,5 н. р-ра KMnO<sub>4</sub>, кипятят еще 10 мин., приливают р-р савелевой к-ты до обесцвечивания и доводят объем р-ра до 100 мл. Аликвотную часть р-ра помещают во внешний сосуд чашки Конвея, во внутренний сосуд вводят точно отмеренное кол-во 0,02 н. р-ра H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, прибавляют в оба сосуда по 1—2 капли р-ра индикатора, накладывают крышку так, чтобы осталось небольшое отверстие во внешний сосуд, прибавляют 4—8 мл 40%-ного р-ра NaOH, герметически закрывают крышкой и после осторожного помешивания оставляют на 6—8 час. при комнатной т-ре или на 2—3 часа при 37°. Избыток к-ты титруют непосредственно во внутреннем сосуде чашки Конвея 0,02 н. р-ром NaOH до перехода лилово-красной окраски в зеленую. Одновременно проводят контрольный опыт. Для приготовления р-ра индикатора смешивают 40 мл 0,1%-ного спирт. р-ра метилового красного с 10 мл 0,1%-ного спирт. р-ра метиленового голубого и прибавляют 50 мл спирта и 100 мл воды. Рассматриваемым методом можно определять сотые доли мг N с точностью 0,01—0,04% (абсолютных).

Д. Васкевич  
60693. Быстрое количественное определение серы в органических соединениях. Лисий, Зарембо (Rapid Quantitative Determination of Sulfur in Organic Compounds. Lysyj Ihor, Zarembo John E.), Analyt. Chem., 1958, 3, № 3, 428—430 (англ.)

При определении S использован принцип Шенигера (РЖХим, 1956, 1186) разложения органич. в-ва. Сожжение проводят в атмосфере O<sub>2</sub> в колбе с припаянной пробкой, в которую вставлена Pt-проволока. Поглотитель — 6%-ный р-р H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Навеску твердого в-ва в пакете из фильтровальной бумаги или жидкости — в капсуле, завернутой в фильтровальную бумагу, закрепляют в Pt-проволоке, поджигают фильтр и вносят в колбу, наполненную O<sub>2</sub>. Кол-во S в соединениях, содержащих C, H, O, S, определяют после удаления CO<sub>2</sub> и избытка H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> кипячением, титрованием образовавшейся H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 н. р-ром NaOH в присутствии метилового красного, а в соединениях, содержащих C, H, O, S, N, галогены P, металлы — осаждением BaSO<sub>4</sub>. Макс. ошибка ± 0,6%.

В. Мирошина  
60694. Новые микрохимические качественные реакции на углерод и азот. Нидерль, Соцци (New micro-chemical tests for carbon and nitrogen. Niederl J. B., Sozzi J. A.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 496—500 (англ.; рез. нем., франц., исп., порт.)

Модифицированная ранее авторами (РЖХим, 1957, 54711) р-ция Лассена рекомендуется для качествен. определения C и N в органич. и неорганич. в-вах. Полученный при сплавлении с Na цианид восстанавливают до метиламина, который можно идентифицировать различными известными р-циями, напр. по лакмусовой бумаге, или действием CHCl<sub>3</sub> и превращением в метилизонитрил, определяемый по запаху. Для определения S сплавление с Na проводят в присутствии (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для определения N — в присутствии сахарозы или других легкосжигаемых органич. в-в, не содержащих N. Использование техники Эмиха позволяет работать с микроколичествами в-в.

Е. Терентьева  
60695. Метод одновременного микроаналитического определения содержания C, H и N в органических соединениях в одной навеске. Шенигер (Über eine Methode zur gleichzeitigen mikroanalytischen Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer Verbindungen mit einer Einwaage. Schöniger W.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 545—552 (нем.; рез. англ., франц.)

См. РЖХим, 1957, 44901.

60696. Комплексометрия в органическом анализе. V. Определение связей C—C при помощи ацетата Hg(2+). Будешинский (Die Komplexbimetrie in der organischen Analyse. V. Bestimmung von C—C-Bindungen mittels Quecksilber (II)-acetat. Buděšinský B.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 4, 1147—1152 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 24901.

60697. Микроопределение органических галогенных соединений методом сожжения и аргентометрического титрования с варминовым голубым в качестве индикатора. Эрден, Мазор, Мейзель (Argentometrische Mikrobestimmung organischer Halogenverbindungen nach Verbrennung in Anwesenheit von Variaminblau als Indikator. Erdely L., Mazar L., Meisel T.), Mikrochim. acta, 1958, № 1, 140—146 (нем.; рез. англ., франц.)

В-во сжигают по методу Шенигера (РЖХим, 1956, 1186; 1957, 44908) в закрытой колбе, наполненной O<sub>2</sub>; поглотительная жидкость — 10 мл H<sub>2</sub>O + 2 мл 2 н. р-ра NaOH + 3—5 капель 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. После сожжения р-р кипятят для разрушения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, охлаждают, прибавляют 4 мл 2 н. CH<sub>3</sub>COOH (до pH 3,0—3,6) и 0,3—0,5 г мочевины (для разложения HNO<sub>3</sub>), вновь кипятят, охлаждают, прибавляют 8—10 капель 0,1%-ного р-ра ацетата варминового голубого (редокс-индикатор, дающий синее окрашивание в присутствии Ag<sup>+</sup>) и титруют Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup> 0,01 н. р-ром AgNO<sub>3</sub> сначала быстро и к концу медленно до появления фиолетовой окраски, прибавив перед концом титрования 0,2—0,3 г TiO<sub>2</sub>. При

определении Вг к поглотительной жидкости прибавляют 10–12 капель  $H_2O_2$ , при определении J после подкисления прибавляют 0,1 г Mg для восстановления  $BrO^-$  и  $IO^-$ , в случае одновременного присутствия Cl и S сначала определяют  $SO_4^{2-}$ : к 10 мл поглотительного р-ра прибавляют 40 мл изопропилового спирта и 1 каплю 0,2%-ного водн. р-ра торина (индикатор) и титруют 0,005 M р-ром  $Ba(ClO_4)_2$  до розового окрашивания, затем титруют  $Cl^-$  вышеописанным способом. Абс. ошибка определений  $\leq 0,20\%$ . Н. Безингер 60698. Газо-жидкостная распределительная хроматография фторуглеродов. Рид, III (Gas-liquid partition chromatography of fluorocarbons. Reed T. M., III), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 2, 221–228 (англ.)

Испытан ряд р-рителей в качестве неподвижной фазы при распределительной хроматографии смесей фторуглеродов (CF): диэтилгексилэтер себацовой к-ты, *n*-гексадекан,  $Cl(CF_2 \cdot CFCl)_2CF_2 \cdot COOC_2H_5$  (I), масло Kel-F № 90, перфторкеросин и перфтортрибутилмин. Фтор- и фторхлоруглероды обеспечивают лучшее разделение CF, чем углеводороды. I может служить универсальным средством для разделения CF, кипящих ниже  $150^\circ$ . С его помощью разделена смесь продуктов р-ции  $CF_3 \cdot SF_5$  с  $C_3F_6$ , которая содержит три изомера  $C_5F_{12}$ , два  $C_6F_{14}$ , два  $C_7F_{16}$  и один  $C_8F_{18}$ . Испытуемый образец (0,01–0,02 мл жидкости или 1–2 мл газа) вводят в колонку с помощью шприца сквозь резиновый диск в ток  $N_2$ . Носитель для неподвижной фазы — целит 545. В качестве колонки используют U-образную медную трубку диам. 6 мм, длиной 2 м. Оптимальные условия: содержание р-рителя 0,6 мл на 1 г целита (7 г р-рителя на 1 м длины трубки), т-ра  $80^\circ$ , скорость движения  $N_2$  13–24 мл/мин. Получены хроматограммы очищ. препаратов  $C_5F_{12}$ ;  $C_7F_{16}$  в  $C_8F_{20}$  и исследовано влияние скорости движения  $N_2$  на коэф. распределения и коэф. активности компонента. Ю. Лянде 60699. Фотометрический метод определения метоксильных групп. Лангеян (De extinctiometrische bepaling van de methoxylgroep. Langejan M.), *Pharmac. weekbl.*, 1957, 92, № 19, 667–670 (голл.; рез. англ.)

Для определения  $C_2H_5OH$  (I) окисляют его  $KMnO_4$  (II) до  $HCHO$  (III) и последний определяют фотометрически, применяя хроматопоновую к-ту (IV). К 0,5 мл пробы ( $\leq 100$  у I), охлажденной ледяной водой, прибавляют 10 капель р-ра II (3 г II растворяют в 5 мл 85%-ной  $H_3PO_4$  и дополняют водой до 100 мл), через 10 мин. обезбечивают избыток II миним. кол-вом  $NaHSO_3$ . После прибавления 1 мл р-ра IV (1 г IV в 100 мл 96%-ной  $H_2SO_4$  (V)) и 8 мл V нагревают смесь 10 мин. при  $75^\circ$ , охлаждают до  $20^\circ$ , дополняют водой до 25 мл и фотометрируют при 550 мμ. Правильные результаты получены также в присутствии  $C_2H_5OH$ . Для определения метоксильных групп модифицирован метод Матерса и Про (РЖХим, 1956, 54841). 0,5 мл р-ра исследуемого в-ва (0,7–3,0 мг хлоридов кофеина, хинина, кокаина, тебана, тубокурарина, папаверина, наркотина, нарцеина) кипятят 5 мин. с 5 мл V и несколькими крупицами Pt в колбе с обратным холодильником. После охлаждения прибавляют 5 мл воды и 20 мин. отгоняют в токе  $N_2$  через вертикальную колонку длиной 240 мм, наполненную стеклянными бусами на высоту 100 мм, образовавшийся I помещают в пробирку, содержащую 2 капли воды и охлаждаемую ледяной водой. В дистилляте определяют I, как указано выше. Метод непригоден для определения метоксильных групп в котарнине. Н. Туркевич 60700. Селективное микроопределение алкоксильных групп методом газожидкостной хроматографии. Верталье, Мартен (Microdetermination sélective des groupes alcoxy par chromatographie gaz-liquide. Ver-

talier, Martin), *Chim. analyt.*, 1958, 40, № 3, 80–86 (франц.)

Комбинация метода Цейзеля для определения алкоксильных групп (AG) и метода разделения образующихся алкилгидридов посредством газо-жидкостной хроматографии позволяет идентифицировать AG в микроконцентрациях, определять мол. соотношение между  $OSn_3$  и  $OC_2H_5$ , количественно определять AG с точностью, не превышающей 5%. Получена калибровочная хроматограмма смеси  $CH_3J$ ,  $C_2H_5J$ , *n*- и *изо*- $C_3H_7J$ , *n*- и *изо*- $C_4H_9J$  на колонке, заполненной целитом и диоктилфталатом (2:1), при использовании в качестве газа носителя  $N_2$  (1 л/час) и анализе выходящих газов при помощи катарометра. Определение AG проверено на образцах аминотоксифинолина и фенацетина. Б. Ашман 60701. Определение ацетальдегида окислением гиподитом. Босе (Estimation of acetaldehyde by hypodite oxidation. Bose Sameer), *J. Indian Chem. Soc.*, 1957, 34, № 10, 739–742 (англ.)

При взаимодействии  $CH_3CHO$  (I) в присутствии избытка NaOH имеют место 2 параллельные р-ции: окисление I до  $CH_3COOH$  и образование  $CH_3J$ . Р-ция окисления идет практически количественно (99,7–99,8% по теории) только при недостаточном кол-ве NaOH, т. е. при действии р-ра  $NaJO$ , содержащего эквивалентное кол-во свободного  $J_2$ . В колбу помещают 10 мл р-ра, содержащего  $< 17$  мг I, приливают 20–50 мл 0,1 н.  $J_2$  (12,7 г  $J_2$  и 16 г KJ в 1 л р-ра), прибавляют при взбалтывании по каплям (1 капля в сек.) 1–2,8 мл 1 н. р-ра NaOH и выдерживают 10–15 мин. при  $25^\circ$ . Р-р подкисляют 1,0 н.  $H_2SO_4$  (избыток 0,2 мл) и титруют выделяющийся  $J_2$  0,1 н. р-ром  $Na_2S_2O_3$  в присутствии крахмала. Аналогично проводят глухой опыт. Метод применим в присутствии  $C_2H_5OH$  (II) или  $(CH_3)_2CO$  (III), если мол. конц-ия III не превышает конц-ии I, а конц-ия II более конц-ии I менее, чем в 3 раза. При этом выдержка 2 мин. при  $25–27^\circ$ ; более длительная выдержка приводит к повышенным результатам. При микроопределении в колбу помещают 1–10 мл р-ра I, содержащего  $< 1,4$  мг I, приливают 5–40 мл 0,01 н.  $J_2$ , подкисляют по каплям 0,1 н. р-ром NaOH и выдерживают 20–30 мин. при  $\sim 25^\circ$ . Р-р подкисляют 0,1 н.  $H_2SO_4$  (избыток 0,5 мл) и титруют 0,01 н. р-ром  $Na_2S_2O_3$ . Ошибка определения  $< +0,8\%$ . Б. Колоколов 60702. Амперометрическое титрование альдегидов и кетонов 2,4-динитрофенилгидразином. Зобов Е. В., Ляликов Ю. С., *Изв. АН Трукм. ССР*, 1958, № 1, 93–98

При амперометрич. титровании цитраля (I) псевдоиона (II), β-иона и α-метилюнона (III) 2,4-динитрофенилгидразином (IV) по описанному ранее (РЖХим, 1957, 12172) методу наблюдались резкие колебания силы тока, мешавшие измерению диффузионного тока IV и обусловленные неравномерной диффузией частиц мелкодисперсных осадков гидразона. Для полного свертывания осадка рекомендуется прибавлять порошок активированного угля (АУ). Опыт титрования I р-ром IV и IV р-ром I показали, что в присутствии 0,1 г АУ адсорбировавшееся на АУ определяемое в-во полностью реагирует с титрантом, а в присутствии 0,5 г АУ получаются повышенные результаты (увеличение адсорбции IV). Усовершенствованная методика амперометрич. титрования альдегидов и кетонов состоит в следующем: к р-ру исследуемого в-ва ( $< 1$  мл) прибавляют 5 мл 0,05 н. р-ра  $H_2SO_4$ , 50%-ном спирте и 0,1 г АУ и титруют р-ром IV (0,1 мл) при потенциале ртутного капельного катода  $-0,76$  в относительно насыщ.  $Hg_2Cl_2$ -электрода. Если при титровании наблюдаются колебания силы тока, прибавляют еще 0,1 г АУ. Точку эквивалентности определяют по пересечению горизонтальной и восходя-



щей ветвей. Средняя относительная ошибка от +1,7 до -1,4%. Предложенным методом точно определены катионы I, II, III и пулегона, а также содержание карбона в укропном масле (24,30%). В. Лукьяница

60703. Изменение 2,4-динитрофенилгидразонов в хроматографических колонках, наполненных окисью алюминия и силикагелем. Форс, Данстон (Change of 2,4-dinitrophenylhydrazones on alumina and silica gel chromatographic columns. Forss D. A., Dunstone E. A., Austral. J. Chem., 1957, 10, № 4, 506-508 (англ.))

При исследовании причин, обуславливающих запах снятого молока, выделен ряд ненасыщ. и насыщ. алифатич. альдегидов (А) и кетонов (К), которые разделяли в виде их 2,4-динитрофенилгидразонов (I) эфиром и петр. эфиром на колонках, наполненных  $Al_2O_3$  и силикагелем (II). Оказалось, что I насыщ. алифатич. А и К при пропускании через колонку претерпевают изменения, в результате которых образуются I ацетальдегида, формальдегида и некоторых других А. Исследованы условия, влияющие на степень изменения I: различные марки II; р-рителю, не содержащие карбонильных соединений; продолжительность хроматографирования. I изменяются во всех случаях на II больше, чем на  $Al_2O_3$ . Степень изменения I прямо пропорциональна продолжительности хроматографирования. При пропускании I ацетона через колонку с II получают I ацетальдегида, формальдегида и  $n$ -капронового альдегида. При повторном пропускании последнего через II он полностью превращается в пролизовое ацетальдегида. В колонке с  $Al_2O_3$  I ацетона превращается на 75% в I ацетальдегида и на 25% в I метилэтилкетона. I  $n$ -валерянового,  $n$ -капронового альдегидов и метилгексилкетона при пропускании через колонку с  $Al_2O_3$  не изменяются. Н. Безингер

60704. Определение небольших количеств жирных кислот. Муерджи, Колман, Мидлбрук (Analysis of small amounts of fatty acids. Mukerjee Pasupati, Coleman Charles M., Midlebrook Gardner, Science, 1958, 127, № 3293, 287 (англ.))

Обсуждая опубликованный недавно метод определения жирных к-т (РЖХимБх, 1958, 21570), Муерджи сообщает, что разработанный им метод (РЖХим, 1957, 15967) базируется на том же принципе применения моногенных красителей, но использует предпочтительное распределение простых солей, образуемых красителями с крупными органич. ионами (РЖХим, 1956, 15790) в органич. фазе. Этот метод является более чувствительным и точным. Колман и Мидлбрук подтверждают его высокую точность, но отмечают, что их метод является более специфическим при определении жирных к-т с длинными цепями в крови млекопитающих и липоидах тканей (в частности, не мешают фосфолипиды).

Т. Леви  
60705. Хроматография на бумаге нелетучих органических кислот. Трайтер (Prispevek k papierovej chromatografii neprechavých organických kyselin. Traiter Mojmír, Chem. zvesti, 1957, 11, № 10, 583-589 (словац; рез. русск., нем.))

Исследована возможность разделения щавелевой (I), винной (II), лимонной (III), яблочной (IV) и янтарной (V) к-т при помощи хроматографии на бумаге с применением различных смесей этанола,  $n$ -пропанола (VI), пиридина (VII) и 25%-ного аммиака и приведены соответствующие значения  $R_f$ . Микрокапли р-ров к-т наносят на хроматографич. бумагу чехословацкого произ-ва з. 85/285, хроматографируют в течение 24 час. восходящим методом и проявляют хроматограмму р-ром 0,5 г бромкрезолового синего в 1 л 96%-ного спирта (желтые пятна). Для колич. определения наносят на бумагу 0,002 мл р-ра к-т (5-80  $\gamma$ ),

хроматографируют смесью VI +  $H_2O$  + VII (75:20:5) ( $R_f$  для I 0,35, II 0,23, III 0,47, IV 0,59, V 0,95), измеряют площадь отдельных пятен планиметром и вычисляют содержание к-т по калибровочным кривым зависимости величины площади ( $y$ ) пятен от кол-ва к-ты ( $x$ ), характеризующимся ур-нием:  $y = a \ln x + b$  ( $a$  и  $b$  — константы, зависящие от условий опыта).

Н. Туркевич  
60706. Разделение низших жирных кислот ( $C_1-C_{10}$ ) с помощью высоковольтного электрофореза на бумаге. Гросс (Separation of the lower fatty acids ( $C_1$  to  $C_{10}$ ) by high-voltage paper electrophoresis. Gross D., Nature, 1958, 181, № 4604, 264-265 (англ.))

Полное разделение жирных к-т происходит за 10-20 мин. ( $C_1-C_5$ ) и за 45 мин. ( $C_5-C_{10}$ ) при 100 в/см и т-ре охлаждающей воды 12° в среде 0,1 М р-ра  $(NH_4)_2CO_3$  (рН 8,9). После сушки электрофореграммы пятна проявляют опрыскиванием р-ром бромфенолового синего (чувствительность 2-5  $\gamma$ ) или бромкрезолового пурпурового (чувствительность 0,5-1  $\gamma$ ). При кол-вах к-т 5-25  $\gamma$  площадь пятен строго пропорциональна кол-ву нанесенного в-ва. Подвижность к-т обратно пропорциональна мол. весу независимо от константы диссоциации (за исключением муравьиной и уксусной к-т).

Л. Дмитренко  
60707. Определение эквивалентного веса сложных эфиров и галоидпроизводных при помощи катионообменных смол. Болдуин, Хиггинс (Determination of equivalent weight of esters and halides with cation exchange resins. Baldwin Willis H., Higgins Cecil E., Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 446-447 (англ.))

Для определения эквивалентного веса эфиров карбоновых к-т (I) р-р после омыления спирт. щелочью пропускают через колонку с катионитом (в Н-форме), причем катион соли, образовавшейся при омылении, замещается ионом  $H^+$ ; элюат титруют щелочью. Эфиры неорганич. к-т (фосфорной и серной) (II) и галоидалкилы (III) щелочью омыляются медленно, но легко образуют соли при нагревании с этаноламином (IV) по ур-ниям:  $(RO)_3PO + RNH_2 \rightarrow [(RO)_2P(O)O]^- [NH_2R]^+$ ;  $RX + RNH_2 \rightarrow [RNH_2]^+ X^-$ . Катионы этих солей на катионите тоже обмениваются на  $H^+$ . В течение 1 часа нагревают 30 мг I с 5 мл р-ра 0,12 г NaOH в 100 мл  $C_2H_5OH$ , либо 100 мг I с 5 мл 1 М р-ра KOH в  $CH_3OH$  или  $C_2H_5OH$ . 100 мг II или III нагревают 1-3 часа с 250 мг IV. Реакционную массу переносят в колонку со смолой дауэкс 50, промытую предварительно 300 мл 1 н. соляной к-ты и водой, при помощи 25 мл 50-70%-ного  $C_2H_5OH$ , и промывают 100 мл такого же спирта. Элюат титруют 0,05 н. или 0,1 н. р-ром NaOH. Определены эквивалентные веса 10 сложных эфиров и 4 галоидалкилов.

Ю. Лянде  
60708. Усовершенствованный йодометрический метод определения трет-бутиловых эфиров надкислот. Силберт, Суэрн (Improved iodometric method of analysis for tret-butyl peresters. Silbert Leonard S., Swern Daniel, Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 385-387 (англ.))

Описанный ранее метод определения трет-бутиловых эфиров надкислот (Wheeler D. H., Oil and Soap, 1932, 9, 89) усовершенствован путем ускорения окисления  $J^-$  каталитич. действием  $Fe(3^+)$ . Навеску анализируемого в-ва (0,1-0,2 г) растворяют в 10 мл  $CHCl_3$ , в колбе для определений йодных чисел, продувают 20 сек.  $N_2$ , прибавляют 2 мл насыщ. р-ра NaI, 15 мл лед.  $CH_3COOH$ , содержащей 0,002 г  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , смесь выдерживают 5-10 мин. в темноте, прибавляют 50 мл воды и титруют 0,1 н. р-ром  $Na_2S_2O_3$ . Параллельно титруют контрольный опыт. При анализе трет-бутиловых эфиров алифатич. и ароматич. к-т, в частности над- $n$ -нитробензойной, надфталевой и надмалеиновой, стан-

дартное отклонение  $\pm 0,42\%$ , отклонение от теоретич. значений  $0,29\%$ . В соответствии со стехиометрич. соотношениями и характером образующихся продуктов предложен многоступенчатый механизм окислительно-восстановительного процесса с участием свободных радикалов; в промежуточной стадии образуется трет-бутоксид-радикал.

Т. Леви  
60709. Модифицированный метод полумикроопределения ацетила. Будешинский (Eine neue Modifikation der Halbmikroacetylbestimmung. Buděšinský B.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1440—1445 (нем.; рез. русск.).  
См. РЖХим, 1957, 77421.

60710. Потенциометрический метод определения акрилонитрила с помощью сульфата натрия. Терентьев А. П., Обтемперанская С. И., Бузланова М. М., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 157

Определение акрилонитрила (I) основано на потенциометрич. титровании (со стеклянным электродом) выделяющегося при р-ции I с  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  эквивалентного кол-ва  $\text{NaOH}$ . 1 г I вносят в запаянной ампуле в 25 мл диоксида и 25 мл 0,5 н. р-ра  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Ампулу разбивают и разбавляют р-р до определенного объема 0,5 н. р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Через 5 мин. аликвотную часть р-ра титруют потенциометрически 0,1 н. р-ром  $\text{HCl}$ . Этилендианидрин не мешает. Точность определения  $\pm 0,25\%$ .

В. Лукьяница

60711. Цветная реакция N-алкилгидроксиламинов. Масуми, Фудзирока (Masui Masaichiro, Fujioka Sumiko), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 12, 762—764 (японск.; рез. англ.)

Для открытия N-алкилгидроксиламинов (I), образующихся при электролизе нитропарафинов при постоянном потенциале, предложена цветная р-ция окисления I р-ром  $\text{I}_2$  в нейтр., кислом или щел. р-ре в сочетании с р-цией Грисса, проводимой без предварительного гидролиза I кипячением с минер. к-той. Предельная открываемая конц-ия для N-метил-, N-этил-, N-н-пропил- и N-изо-пропилгидроксиламинов соответственно 0,27; 0,36;  $>5$ ;  $>5$   $\mu\text{мг/мл}$ . Чувствительность р-ции повышается при кипячении с  $\text{HCl}$ ; нитропарафины и  $\text{N}_2\text{H}_4$  не мешают; присутствие  $\text{NH}_4\text{OH}$  мешает. Т. Леви

60712. Идентификация некоторых содержащих серу производных жирных кислот с длинными цепями методом спектроскопии в инфракрасной области. Сузи, Кёниг, Паркер, Суэри (Infrared identification of some sulfur derivatives of long-chain fatty acids. Susi Heino, Koenig N. H., Parker W. E., Swern Daniel), Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 443—446 (англ.)

Изучено изменение ИК-спектров поглощения (СП) жирных к-т с длинными цепями, обусловленное введением в их цепи группы  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}-$  или  $-\text{SO}_2-$ . Для снятия СП применяли спектрофотометр Перкина—Эльмера, модель 21, с соляной оптикой. Твердые образцы анализировали в гранулах с  $\text{KBr}$  ( $\sim 1$  мг пробы растирали с 0,4 г  $\text{KBr}$ ), р-ры — в среде  $\text{CS}_2$ . Введение  $-\text{S}-$  в положение 11 вызывает незначительные изменения СП в характерной области (1180—1350  $\text{см}^{-1}$ ), все же препятствующие определению длины цепи (РЖХим, 1958, 14235). Введение группы  $-\text{SO}-$  вызывает возникновение сильной полосы поглощения между 1000 и 1060  $\text{см}^{-1}$ , обусловленной колебаниями связи  $\text{S}-\text{O}$ , и сильно изменяет СП. Введение группы  $-\text{SO}_2-$  совершенно изменяет СП; в области 1325  $\text{см}^{-1}$  появляется полоса, обусловленная поглощением  $-\text{SO}_2-$  и слабая или умеренная полоса при 775  $\text{см}^{-1}$ . Для идентификации содержащих серу производных жирных к-т рекомендуется изучать СП твердых образцов в гранулах с  $\text{KBr}$  при 1350—1180  $\text{см}^{-1}$ , а для дифференцирования основных классов этих в-в — СП разб.

1%-ных р-ров соответствующих метиловых эфиров в  $\text{CS}_2$ .

60713. Окисление тиомочевинны щелочным раствором феррицианида в присутствии четырехокиси осмия в качестве катализатора. Банат, Шарма (Oxidation of thiourea by alkaline ferricyanide using osmium tetroxide as a catalyst. Banat M. C., Sharma B. J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1956—1957 (1957), 7, № 2, 262—266 (англ.)

Для колич. определения тиомочевинны (I) окислением с помощью  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (II) в щел. среде в присутствии  $\text{OsO}_4$  предложены методы прямого и косвенного титрования. При косвенном определении 1—2 г II растворяют в  $\text{H}_2\text{O}$ , прибавляют 25%-ный р-р  $\text{KOH}$  (конц-ия  $\text{KOH}$  в р-ре 7—8%), 0,2 мл р-ра  $\text{OsO}_4$  (1 г  $\text{OsO}_4$  растворяют в 400 мл 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и 10 мл  $\sim 0,2\%$ -ного р-ра I. Через 10—15 мин. титруют избыток II амперометрически 0,1 н. р-ром  $\text{As}_2\text{O}_3$  методом титрования до останова или титруют образующимся  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  после подкисления, р-ром  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  в присутствии о-фенантролина в качестве индикатора. При прямом определении растворяют навеску II, прибавляют  $\text{KOH}$  и титруют тем же электрометрич. методом разб. р-ром I в присутствии  $\text{OsO}_4$ . Содержание I вычисляют по ур-нию  $(\text{NH}_2)_2\text{CS} + 8\text{OH}^- + 8[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 8[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Исследовано влияние конц-ии  $\text{KOH}$ , избытка II и конц-ии I на результаты анализа. Ошибка определения  $\pm 0,8\%$ .

Н. Безингер

60714. Титанометрическое определение оксима циклогексана. Прохазка, Черепко, Янса (Tytanometryczne oznaczenie oksymu cykloheksanu. Procházka Jiří, Čzegerko Kazimierz, Jansa Jan), Chem. anal., 1957, 2, № 1, 92—94 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан метод определения оксима циклогексана (I), основанный на восстановлении р-ром  $\text{TiCl}_3$  гидроксиламина, образующегося в результате гидролиза I посредством  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\sim 5$  г в-ва растворяют в горячей воде и доводят объем до 500 мл; к 10 мл этого р-ра прибавляют 100 мл воды, 1 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают 45 мин., приливают 10 мл 1 н. р-ра  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , пропускают  $\text{CO}_2$ , прибавляют избыток 0,1 н. р-ра  $\text{TiCl}_3$  и титруют 0,1 н. р-ром  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ . Параллельно проводят холостой опыт. 1 мл 1 н. р-ра  $\text{TiCl}_3$  соответствует 56,5 мг I. Ошибка метода  $< \pm 1,5\%$ . J. Młodnicki

60715. Фракционирование некоторых ароматических углеводородов с помощью молекулярных сит. Мэри Шаманенгар (Fractionation of certain aromatic hydrocarbons with molecular sieve adsorbents. Mair Beveridge J., Shamaiengar Muthu), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 276—279 (англ.)

Описан метод разделения ароматич. углеводородов (У), отличающихся формой и величиной молекул. Смесь их вводят в колонку, содержащую просеивающий молекулы адсорбент (цеолит с порами размером 4—13 Å, в зависимости от размеров разделяемых молекул). Неадсорбированные У элюируют 2,2,4-триметилпентаном, а адсорбированные — десорбируют и вывлекают из колонки перегретым паром при 175—220° или этиловым спиртом при 75°. Приведена схема выбора для разделения и десорбции при восходящем токе жидкости. Скорость движения р-рителя 20  $\text{см/час}$ . Конец разделения определяют, измеряя показатель преломления элюата. Изучено поведение шести индивидуальных У: *n*-децилбензола, 1,3,5-триэтилбензола, 6-децил-(1,2,3,4-тетрагидронафталина), 2-бутил-1-тетрагидронафталина, 2-бутил-5-гексилбензола и додекагидрохризена. Проведено разделение бинарных смесей этих в-в и трех ароматич. фракций нефти, содержащих одно-, двух- и трехъядерные ароматич. соединения от  $\text{C}_{10}$  до  $\text{C}_{25}$ .

Ю. Лянд



60716. Количественное определение нитроацетофенона. Нейман, Аунцкий, Штепанкова (Kvantitativní stanovení nitroacetofenonu. Neumann Jiří, Aunický Zdeněk, Štěpánková Vlasta), Chem. průmysl, 1957, 7, № 10, 546—547 (чешск.; рез. русск., англ.)

п- и о-Нитроацетофеноны (I) количественно определяются в водной суспензии, диспергированной в присутствии эмульгатора некаля ВХ (II), при действии йода в щел. среде, т. е. методом, основанным на йодоформной р-ции Либена. 1,0 г пробы переносят при помощи ~ 4 мл эфира в колбу, приливают 25 мл 2 н. р-ра NaOH, перемешивают, прибавляют 25 мл 0,1 н. р-ра J и 0,1 г II, после интенсивного перемешивания в течение 20 мин. прибавляют 50 мл 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и титруют 0,1 н. р-ром Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии 10 мл 0,4%-ного р-ра крахмала. 1 мл 0,1 н. р-ра J соответствует 0,0027524 г I. Определяются 98—99% I. Побочные продукты окисления нитроэтилбензола не мешают определению. Эмульфор О непригоден для приготовления суспензии I, так как мешает титрованию.

Н. Туркевич

60717. Микротитрование органических соединений.

Часть VIII. Кажущиеся константы диссоциации бензойных кислот, фенолов и бензолсульфанилидов в системе метилцеллюлоза/вода. Зимон, Мёрикофер, Хейльброннер (Zur Mikrotitration organischer Verbindungen. Teil VIII. Scheinbare Dissoziationskonstanten von Benzoessäuren, Phenolen und Benzolsulfoniliden im System Methylcellulose/Wasser. Simon W., Mörikofer A., Heilbronner E.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 6, 1918—1928 (нем.; рез. англ.)

Определены кажущиеся константы диссоциации (КД) 56 ароматич. к-т (мета- и пара-замещенных бензойной и салициловой к-т, фенола и бензолсульфамида) методом потенциометрич. титрования со стеклянным электродом 0,1 н. р-ром гидроокиси тетраметил-аммония в среде 80%-ного водн. р-ра метилцеллюлоза и в водн. среде. Установлена прямолинейная зависимость между величиной рКД (отрицательный десятичный логарифм КД) и величиной  $\sigma$  из ур-ния Гаммета, а также аддитивность влияния заместителей на величину КД. Часть VII см. РЖХим, 1958, 21296.

Ю. Лянде

60718. Открытие и определение ароматических полинитросоединений с помощью этилендиамина. Энгельберц, Бабель (Nachweis und Bestimmung von aromatischen Polynitroverbindungen mit Äthylen-diamin. Engelbertz P., Babel E.), Zbl. Arbeits-med. und Arbeitsschutz, 1957, 7, № 7, 171—173 (нем.)

Предложен новый фотометрич. метод открытия и колич. определения ароматич. динитросоединений (ДН) бензольного ряда, основанный на р-ции с этиленди-амином (I). м-ДН образуют с I интенсивно окрашен-ные продукты присоединения, обесцвечивающиеся в присутствии C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (II); о-ДН легко реагируют с I с отщеплением HNO<sub>2</sub> и образованием окрашенных в-в, окраска которых устойчива к действию II; п-ДН реа-гируют с I, подобно о-ДН, но значительно труднее. 10—30 мл р-ра, содержащего 1:100 000—1:2 000 000 ДН, встряхивают 1 час с ~ 30 мл бензина, бензиновый слой отделяют, прибавляют к нему 30 мл 70%-ного р-ра I, встряхивают 20 мин., разрушают эмульсию центрифугированием и прозрачный р-р фотометри-руют со светофильтром S55 E53, определяя сумму всех изомеров ДН. Затем к этому р-ру прибавляют чистый II (на каждый мл р-ра I 0,75 мл II) и вновь фотомет-рируют со светофильтром S45 E52. Кол-во о- и п-ДН определяют по калибровочным кривым экстинкции, полученным с помощью стандартных р-ров ДН. Про-дукты присоединения ДН к I чувствительны к дейст-

вию света и т-ры, поэтому работу следует вести в склянках темного стекла и при охлаждении ледяной водой. Метод пригоден для контроля процессов нитро-вания и определения ДН в моче и крови. Тринитро-соединения реагируют аналогично и более интен-сивно.

Н. Безингер

60719. Высаливательная хроматография. II. Амины.

III. Алифатические и полигликолевые эфиры, кар-боновые кислоты. Сарджент, Рима. IV. Аль-дегиды и кетоны. Брейер, Рима (Salting-out chromatography. II. Amines. III. Aliphatic and poly-glycol ethers, carboxylic acids. Sargent Roger, Riemann Wm., IV. Aldehydes and ketones. Breyer Arthur, Riemann Wm.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 4, 408—414 (англ.; рез. франц., нем.); 1958, 18, № 3, 197—203; 204—213 (англ.)

II. Для разделения аминов (А) методом высали-тельной хроматографии используют р-р K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, име-ющий щел. р-цию, чтобы исключить образование солей А и ионный обмен и обеспечить только высалитель-ный характер разделения. Разделение ведут на катионитах, собирая элюат порциями по 6 мл. Опти-мальные условия разделения 22 первичных, вторич-ных и третичных алифатич. и ароматич. А: адсор-бент — катионит дауэкс-50-Х4, промытый 1 М р-ром K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; скорость движения жидкости 0,5 см/мин; ко-лово  $A \leq 0,1$  ммоль; элюирующий р-р — р-р K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> раз-ных конц-ий от 0,44 до 2,2 М. Для всех А определены коэф. распределения С при разных конц-ях р-ров K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, по ф-ле  $U = CV + V$  (где U — удерживаемый объем, V — свободный объем в слое ионита), выра-жающей линейную зависимость между величинами U, С и V. По этим значениям С для 10 А рассчитаны значения U и сопоставлены с полученными экспери-ментально; совпадение результатов удовлетворитель-ное. Приведены условия разделения смеси 6 А и по-казана возможность разделения других смесей изу-ченных А.

Ю. Лянде

III. Исследована возможность разделения 5- и 7-компонентных смесей из 15 простых эфиров, произ-водных одноатомных спиртов и этиленгликоля, мето-дом высаливательной хроматографии на колонках с катионитами (напр., дауэкс-50) или анионитами (напр., дауэкс-1) с различной степенью поперечной связан-ности, при элюировании р-рами (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> различной конц-ии (0,01—4,0 М) и определены коэф. распреде-ления в этих условиях. Для этих в-в также действитель-на ф-ла  $U = CV + V$  и, в отличие от А, существует линейная зависимость, выраженная ф-лой  $\lg C = -\lg C_0 + kM$ , где k — эмпирич. константа, С — коэф. рас-пределения в-ва для воды в качестве элюента, М — мол. конц-ия соли в элюенте. Смеси жирных к-т (мо-но- и дикарбоновых) при элюировании 0,1 н. р-ром HCl разделяются на анионитовой колонке лучше, чем на катионитовой, при элюировании 0,1 н. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; несколько лучший результат получа-ется при добавке NaCl или CaCl<sub>2</sub> к HCl или NaHSO<sub>4</sub> к H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

IV. Исследована разделяемость 13 кетонов и 4 аль-дегидов на колонках с катионитами дауэкс-50 или амберлит CG-120 в NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-форме и анионитами дауэкс-1 или амберлит CG-400 в SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-форме при элюиро-вании водой и 0,50—3,0 М р-рами (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Наилучшие результаты получены при последовательном приме-нении элюирующих р-ров с убывающей конц-ей (4,0; 2,0; 1,0 М и вода). Исследовано влияние кол-ва загруз-ки смеси на колонку, скорости элюирования, конц-ии элюента, степени поперечной связанности ионитов, их типа и зернения на разделяемость компонентов. Для анализа фракций применен дифференциальный рН-метод (Roe H., Mitchell J., Analyt. Chem., 1951, 23, 1758). Сообщ. I см. РЖХим, 1957, 71288. В. Анохин

60720. Природа зеленого Биндшедлера. Препарат для анализа гидразосоединений. Шайн, Снелл, Трислер (Nature of Bindschedler's Green. Preparation for analysis of hydrazone compounds. Shine H. J., Snell Robert L., Trisler Johnnie C.), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 3, 383—384 (англ.)

Зеленую форму (ЗФ) зеленого Биндшедлера, используемую для колич. определения ароматич. гидразосоединений, готовили по измененному методу Виланда (Wieland H., *Ber.*, 1915, 48, 1078). Для синтеза брали 0,085 моля  $n$ - $\text{NOC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (I), 0,084 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и 0,085 моля  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Полученный продукт дважды промывали абс. спиртом, эфиром или р-ром бихромата (5 г в 50 мл воды и 5 мл конц. соляной к-ты), дважды спиртом и затем эфиром. Выход 53%, считая на I. Красную форму (КФ) красителя получали, медленно прибавляя при размешивании к р-ру ЗФ конц. водн. р-р  $\text{ZnCl}_2$ . Осадок КФ промывали водой или р-ром  $\text{ZnCl}_2$ , а затем водой, спиртом и эфиром. Эквивалентные веса определяли титрованием р-ром  $\text{TiCl}_3$  под током  $\text{N}_2$ . Они равны для КФ 196 и ЗФ 252. Элементарный анализ КФ соответствует ф-ле  $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NC}_6\text{H}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{ZnCl}_2$ , а ЗФ  $-(\text{CH}_3)_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N} + (\text{CH}_3)_2\text{ZnCl}_2$ . Сушка и хранение красителя под вакуумом обесцвечивают в течение многих месяцев четкий переход окраски при титровании.

Б. Колоколов

60721. Анализ реакционной массы при сульфировании ароматических соединений. Хауфф, Кристи, Бомонт (Analysis of aromatic sulfonation reaction mixtures. Houff Wm. H., Christie D. R., Beaumont R. H.), *Analyt. Chem.*, 1957, 29, № 12, 1866—1868 (англ.)

Предложены два варианта определения состава сульфомассы при сульфировании ароматич. соединений, состоящей из трех компонент: ароматич. сульфокислоты (I),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (II) и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (III). Содержание I (a) в обоих случаях определяют после осаждения  $\text{SO}_3^{2-}$  р-ром  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Фильтрат пропускают через колонку с катионитом дауэкс-50 и титруют регенерированную I 0,1 н. р-ром  $\text{NaOH}$ . Общую кислотность (b) определяют титрованием 0,1 н. р-ром  $\text{NaOH}$  в присутствии фенолфталеина (для фенолсульфокислоты — потенциометрически). Для определения содержания III (c) в одном варианте определяют обычным весовым способом общее содержание сульфата (d) и рассчитывают по ф-ле  $c = d - (b - a)$ , а в другом р-р после определения b пропускают через колонку с той же смолы и титрованием 0,1 н. р-ром  $\text{NaOH}$  определяют общее содержание анионов (e) и рассчитывают по ф-ле  $c = e - b$ . Метод проверен на искусственных смесях чистой  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$  и ряда технич. сульфокислот с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Воспроизводимость определения  $1 \pm 0,2\%$ , точность — в пределах 1%. Метод не пригоден для сульфокислот, Ba-соли которых нерастворимы, и для случаев, когда в реакционной массе содержатся другие анионы, кроме  $\text{RSO}_3^-$ ;  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ . Диарилсульфоны определяют по разности. Сульфокислоты сульфонов могут исказить результаты.

Ю. Лянде

60722. Открытие органических окислителей в капельном анализе. Определение хлорамина Т и гипохлорита щелочного металла при совместном присутствии. Фейгль, Росель (Nachweis von organischen oxydantien in der Tüpfelanalyse. Unterscheidung von Chloramin T und Alkalihypochlorit. Feigl F., Rosell R. A.), *Z. analyt. Chem.*, 1958, 159, № 5, 335—339 (нем.)

Некоторые органич. окислители можно открывать капельной пробой на фильтровальной бумаге, пропитанной 0,1%-ным бензольным р-ром 4,4'-бис-диметиламинотибензофенона (I) или 2,5%-ным бензольным

р-ром тетраметилдиминодифенилметана, причем обнаруживается голубое пятно. Открываемый минимум (ОМ)  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  окисляется N-хлор-(или бром)-сукцинимидом до  $\text{TlO}(\text{OH})$ , выпадающего в виде темно-коричневого осадка, и может служить реактивом для капельной пробы на N-Cl и Br-сукцинимид. ОМ 3 γ. Такую реакцию с  $\text{Ti}^+$  дают гипохлориты щел. металлов (II) на холоду. Хлорамина Т (III) в присутствии II открывают реакции с I в нейтр. р-ре после предварительного разложения II действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{ZnCl}_2$ . В микропробирке смешивают по 1 капле испытуемого р-ра и 10%-ного водн. р-ра  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 2 капли конц. р-ра  $\text{ZnCl}_2$  и перемешивают. При добавлении 1 капли насыщ. спирт. р-ра I появляется голубое окрашивание. ОМ 1 γ III. В присутствии III определяют II действием щел. р-ра  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  на холоду: на пластинке смешивают по 1 капле пробы и 4%-ного щел. р-ра  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ . Через 5—8 мин. наблюдают образование коричневого осадка или мути. ОМ 25 γ II. При действии  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  при нагревании II и III определяются одновременно: пластинку с нанесенной пробой и р-ром  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  ставят на 5 мин. в шкаф при  $130^\circ$  и наблюдают образование осадка или мути. ОМ 2,5 γ II и III.

Ю. Лянде  
60723. Определение состава смесей α- и β-метилнафталинов по инфракрасным спектрам поглощения. Сергиенко С. Р., Тетерина М. П., Белов Ю. А., *Тр. ин-та нефти АН СССР*, 1957, 10, 92—95

Для определения содержания β-метилнафталина в α-метилнафталине снимали ИК-спектры на приборе ИКС-11 с призмой из  $\text{NaCl}$  при автоматич. записи на фотобумагу. Предварительно на том же бланке записывали фон. Фоном служила та же кювета, наполненная чистым р-рителем, а при снятии спектра чистых в-в — соляная пластинка, такой же толщины, что и наполняемая кювета. Кювета изготовлена из  $\text{KBr}$  толщиной 0,044 мм. Наиболее удобные для анализа области 7,14—7,20 м и 8,47—8,52 м. Воспроизводимость 1—2%, точность анализа 1%. Анализ можно проводить как в р-ре, так и без р-рителя при миним. содержании β-метилнафталина 1—2%.

М. Пасманик

60724. Аналитическое исследование β-нафтоксиуксусной кислоты. II. Определение флуориметрическим методом. III. Определение спектрофотометрическим методом в УФ-части спектра. IV. Исследование технич. β-нафтоксиуксусной кислоты и ее натриевой соли. Минчевский (Kwas β-naftoksyoctowy — badanie analityczne. II. Oznaczanie metoda fluorometryczna. III. Oznaczanie metoda spektrofotometryczna w nadfioletcie. IV. Badanie technicznego kwasu β-naftoksyoctowego i jego soli sodowej. Minczewski Jerzy), *Chem. anal.*, 1957, 2, № 1, 62—68, 69—76 (польск.; рез. русск., англ.); 105—107 (польск.)

II. Разработан флуориметрич. метод определения β-нафтоксиуксусной к-ты (I) в водн. р-рах и технич. смесях с тальком, основанный на измерении интенсивности флуоресценции (ИФ) продукта р-ции I с реактивом Розенталера — Турка (PRT) (1%-ный р-р  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). При конц-ях 1—10 γ/мл ИФ почти пропорциональна конц-ии I. Пробу экстрагируют водой, р-р упаривают досуха, прибавляют 10 капель PRT, нагревают 10 мин. при  $105$ — $110^\circ$ , охлаждают, разбавляют водой, прибавляют 5 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:2) и доводят объем до 50 мл. ИФ измеряют, сравнивая со стандартной шкалой, или при помощи флуориметра. В первом случае абс. погрешность ~0,5 γ. При применении фотоэлектрич. флуориметра для конц-ий  $< 5$  γ/мл погрешность  $\pm 20\%$ , для конц-ий  $\leq 5$ —10 γ/мл  $\pm 10\%$ .

III. Предложен спектрофотометрич. метод определения I при 225 мμ (максимум поглощения). При этой длине волны мол. коэф. поглощения равен 96 800, за



кон Бера соблюдается в пределах конц-ий I 1—10  $\mu$ /мл. Метод применим для определения I в смесях с тальком после экстракции водой. Экстракты, не содержащие I, не поглощают в УФ-области. Погрешность определений I в р-рах  $\pm 1,7\%$ , в экстрактах из смесей (обычно отрицательная)  $< 2,5\%$ . Попытки определить I в почве (II) показали, что экстракты II поглощают в УФ-области тем интенсивнее, чем тяжелее II. Поэтому I определяется в легких II только при конц-ии 1—2  $\mu$ /г и в тяжелых II при конц-ии  $> 3$ —5  $\mu$ /г. Для элиминации фона при определении I в II применен метод Фергюссона (Fergusson N. L., Chem. Rev., 1948, 43, 385).

IV. Содержание I в технич. продукте определяют титрованием р-ром NaOH в 50%-ном спирте в присутствии фенолфталеина или лучше потенциометрически. Титр NaOH определяют по чистой I или бензойной к-те. Прямое  $\beta$ -нафтола определяют путем экстракции эфиром из р-ра пробы в р-ре  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Содержание воды определяют сушкой при 100—105°. Для анализа технич. Na-соли I ее р-р в 50%-ном спирте пропускают через сильный катионит, напр. вофатит F, и титруют аллюат р-ром NaOH после отгонки  $\text{CO}_2$ . Для определения примеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  определяют содержание  $\text{Na}^+$  титрованием  $\text{HClO}_4$  в лед. уксусной к-те. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 1221. A. Hulanicki

60725. Разделение нафталинсульфокислот методом хроматографии на бумаге. Ито (Ito Akiyoshi), Kōrō kāgaku dзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 1006—1008 (японск.).

Na-соли нафталинсульфокислот сплавляют с КОН и превращают в соответствующие нафтолы. Последние разделяют методом распределительной хроматографии на бумаге и выявляют р-рами  $\text{FeCl}_3$  и хлористого *n*-хлорфенилдиазония. Нафталинсульфокислоты идентифицируют по характерным окраскам пятен и значениям  $R_f$ ; метод обеспечивает хорошее разделение моно- и дисульфокислот нафталина. Kim Eу an 60726. Полярография бис-нитрофениларсининовых кислот. Маруяма, Фуруя (Polarography of bis-nitrophenyl) arsinic acids. Maruyama Masao, Furuya Toshiko, Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 6, 650—657 (англ.).

Изучено поведение шести изомерных бис-нитрофениларсининовых к-т (I) и дифениларсининовой к-ты (II) при полярографич. восстановления. Вид полярограмм различен для разных изомеров и меняется с изменением pH. При pH  $< 7$  образуются две волны для всех изомеров I и только вторая волна — для II. Первая волна необратимого процесса иногда состоит из двух ступеней и, видимо, соответствует восстановлению группы  $-\text{NO}_2$  до  $-\text{NHOH}$ . В процессе участвуют 8 электронов. С увеличением pH  $E_{1/2}$  смещается в отрицательном направлении, но высота волны остается постоянной для всех изомеров и значений pH. Вторая волна выражена менее отчетливо и для незамещенных в положении 2 изомеров при pH  $> 6$  отсутствует. В соответствующем ей процессе участвуют 7 электронов для всех изомеров I и 3 электрона — для II, что, вероятно, связано с восстановлением  $-\text{NHOH}$  до  $-\text{NH}_2$  и  $\text{R}_2\text{AsOON}$  до  $\text{As}_2\text{R}_4$ . Предельные токи 1-й и 2-й волн пропорциональны конц-ии в-в и подчиняются уравнению Ильковича. Используя 1-ю волну, можно определять смеси изомеров, содержащих группу  $-\text{NO}_2$  в положении 2, с другими изомерами. Значение  $E_{1/2}$  первых более положительно и волна состоит из двух ступеней. Метод проверен для искусственных смесей 2,2'-изомера с 4,4'- и 3,3'-изомерами при различных содержаниях компонента (10—90%). Ю. Лянде

60727. Открытие и определение пиридина и его производных. Нильш (Nachweis und Bestimmung von

Pyridin und seinen Derivaten. Nielsch Walter), Chemiker-Ztg, 1958, 82, № 5, 137—138 (нем.).

Описанный ранее метод определения пиридина и пиколинов (РЖХим, 1954, 50256; 1956, 47362) модифицирован путем увеличения кол-ва барбитуровой к-ты (I) и проведения р-ции при pH  $\sim 5$ . К 5 мл испытуемого р-ра прибавляют 5 мл реактива и выдерживают 45 мин. Реактив готовят смешением 5 мл буферного р-ра (53,6 мл р-ра 35,6 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 500 мл воды смешивают с 46,4 мл р-ра 21,008 г моногидрата лимонной к-ты в 500 мл воды) с 2 мл 1%-ного р-ра KCN и 10 мл 1%-ного р-ра хлорамина (II); к смеси прибавляют 500 мг I, 10 мл ацетона и 2,2 мл 1 н. р-ра NaOH. Приведены окраски, коэф. экстинкции и светофилитры для определения пиридина,  $\alpha$ -пиколина, никотиновой к-ты, ее амида и гидразида, изоникотиновой к-ты (III) и ее гидразида (IV). Для определения  $\leq 50$   $\mu$  III в присутствии IV, и IV, дающего слабую окраску, предложены следующие способы: 1) смешивают 5 мл буферного р-ра, 2 мл 1%-ного р-ра KCN, 10 мл 1%-ного р-ра II и 0,5 г I, прибавляют 10 мл ацетона, 2 мл 1 н. р-ра NaOH встряхивают, устанавливают при помощи 1 н. р-ра NaOH pH 5, прибавляют испытуемый р-р, прибавляют до 100 мл и выдерживают в темноте (при pH 5). Через 45 мин. фотометрируют при 600 м $\mu$ ; 2) окисляют IV до III: к 2 мл водн. р-ра IV ( $\sim 50$   $\mu$  IV) прибавляют 2 мл 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 мин. нагревают в кипящей водяной бане, прибавляют 0,5 мл 4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,8 мл 6 н. HCl и 15%-ный р-р  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$  (по каплям) до желтого окрашивания. Избыток  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  связывают 1%-ным р-ром аскорбиновой к-ты. Прибавляют 5 н. р-р NaOH до pH  $\sim 5$ . Образующуюся III определяют, как описано выше. Этот метод применим для оценки содержания IV или продуктов его метаболизма в биологич. материалах в присутствии производных никотиновой к-ты. Е. Леви

60728. Потенциометрическое разделение некоторых пиридиновых оснований на гипсовых адсорбционных колонках. I. Долинский, Пухалка (Potencjometryczne rozdzielanie niektórych zasad grupy pirydynowej na gipsowych kolumnach adsorpcyjnych. 1. Dolinski Zygmunt, Puchalka Krystyna), Zesz. nauk. Uniw. Jagiell., 1957, № 14, 157—173 (польск.; рез. русск., англ.).

Исследована возможность хроматографич. разделения 3-пиколина (I), 4-пиколина (II) и 2,6-лутидина (III) на  $\text{CaSO}_4$  в зависимости от величины колонки, конц-ии исследуемых р-ров и продолжительности элюирования.  $\text{CaSO}_4$  приготавливали по методу Брокмана (РЖХим, 1958, 53139) осаждением на холоду из р-ра  $\text{CaCl}_2$  и высушиванием при 170° в течение 35 или 40 час. Для разделения I и II рекомендуется применять 0,0001 M р-ры в бензине (т. кип. 60—90°) и колонки диам. 7 мм, высотой 15—20 мм, причем сначала элюируется I, а затем II. Для разделения I и III ( $< 0,01$  M р-ры в бензине) достаточно колонка высотой 11 мм, причем сначала вымывается I, а затем III. II и III разделяются неудовлетворительно. Для элюирования применяли бензин, для индикации — измерительную систему с микроэлементом Каменского, состоящим из Sb- и 0,1 н.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -электродов.

Н. Туркевич 60729. О влиянии изомерии положения на полярографическое поведение однозамещенных производных тиофена и пиридина. Тируфле, Лавирон (Influence de l'isométrie de position sur le comportement polarographique des dérivés monosubstitués du thiophène et de la pyridine. Tirouflet Jean, Laviron Etienne), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 2, 274—277 (франц.).

Полярографически исследованы 2 и 3-замещенные тиофена (I) и 2-, 3- и 4-замещенные пиридина (II)

(заместители —  $\text{NO}_2$ , —  $\text{CHO}$ , —  $\text{CH} = \text{NOH}$ , —  $\text{COCH}_3$ , —  $\text{C}(\text{CH}_3) = \text{NOH}$ ,  $\text{Br}$ ) в среде буферных р-ров Придо — Уорда (рН 1—13), содержащих 10% спирта. Приведены величины  $E_{1/2}$  главной волны при рН 2. 2-замещенные I восстанавливаются легче 3-замещенных ( $E_{1/2}$  2-замещенных  $< E_{1/2}$  3-замещенных); однако полярографич. определение изомеров в смеси возможно только для  $\text{Br}$ -производных. Значения  $E_{1/2}$  3-замещенных I намного выше  $E_{1/2}$  2- и 4-замещенных. 3-изомеры хорошо определяются в присутствии двух других изомеров, особенно для производных  $\text{CH} = \text{O}$ ,  $\text{CH} = \text{NOH}$ ,  $\text{COCH}_3$  и  $\text{C}(\text{CH}_3) = \text{NOH}$ . Обсуждены зависимости между  $E_{1/2}$  и величинами константы электролитич. диссоциации и энергии поляризации. С. Розенфельд

**60730.** Проба с бензальхлоридом на гетерозамещенные ароматические соединения. Савицкий (Benzal chloride test for hetero substituted aromatic compounds. Sawicki Eugene), *Chemist — Analyst*, 1957, 46, № 3, 67—69 (англ.)

Несколько кристалликов или капель ароматич. соединения растворяют в пробирке в небольшом объеме  $\text{CHCl}_3$ , прибавляют 5 мл  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и одну каплю  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ . Встряхивают до образования гомог. р-ра, через 3 мин. прибавляют 1 каплю конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , встряхивают и отмечают окраску. При ее отсутствии осторожно добавляют еще 2 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Если около капли к-ты появляется окраска, смесь встряхивают и через 5—10 мин. отмечают окраску.  $\lambda$ (макс.) определяют в р-ре  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Приведены окраски и  $\lambda$ (макс.) для многих производных дибензотиофена, дибензоселенофена, флуорена, антрацена, нафталина, пирена, карбазола и др. Соединения, содержащие отрицательные заместители, не дают окрашивания; сера, соединенная с двумя арилами или арилом и алкилом, углубляет окраску. Появление окраски, по-видимому, объясняется образованием диарилметановых красителей. Ю. Лянде

**60731.** О хроматографическом методе идентификации пиразиновых оснований. Дитрих, Мерсье (Sur l'identification chromatographique de bases pyraziniques. Dietrich P., Mercier D.), *J. Chromatogr.*, 1958, 1, № 1, 67—69 (франц.; рез. англ.)

Для разделения пиразиновых оснований (ПО), образующихся в числе других продуктов, при обработке сахаров  $\text{NH}_3$ , или амином, или в результате конденсации  $\alpha$ -аминированных карбонильных соединений, предложен метод хроматографии в газовой фазе, применявшийся ранее для идентификации пиридиновых оснований (РЖХим, 1957, 19698, 23533) и обеспечивающий разделение гомологов ПО. В качестве стационарной фазы применяли динилфталат, в качестве подвижной —  $\text{N}_2$  (2,8 л/час); т-ра колонки 120°, давление на входе в колонку 400 мм рт. ст., на выходе — 90 мм рт. ст. Для идентификации разделенных ПО их превращали в пиразинкарбоновые к-ты (ПК) окислением 4%-ным р-ром  $\text{KMnO}_4$  (5—6 час. при 80—100°) и хроматографировали ПК на бумаге ватман № 1 в восходящем потоке в течение 15 час., проявляя смесью  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{HCOOH}-\text{H}_2\text{O}$  (4:1:1); хроматограммы опрыскивали 5%-ным р-ром  $\text{FeSO}_4$ , причем получались красные и фиолетовые пятна.  $R_f$  для пиразинмонокарбоновой, -дикарбоновой-2,3, -дикарбоновой-2,5, дикарбоновой 2,6, -трикарбоновой и -тетракарбоновой к-т: 0,64; 0,49; 0,42; 0,71; 0,57 и 0,31. Т. Леви

**60732.** Использование метода титрования в неводной среде для определения бензотриазолов. Эйнаер, Мерлен (Application de l'anhydro-titrimétrie au dosage des benzotriazoles. Hennart Claude, Merlin Eugène), *Chim. analyt.*, 1958, 40, № 3, 87—88 (франц.)

Бензотриазолы (I) предложено титровать потенциметрически в среде диметилформамида, нейтрального  $\text{CH}_3\text{OK}$ , 0,1 н. р-ром  $\text{CH}_3\text{OK}$ , который готовят растворением 4 г К в смеси из 100 мл безводн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 250 мл безводн.  $\text{C}_6\text{H}_6$  и разбавлением р-ра  $\text{C}_6\text{H}_6$  до 1 л. Титр р-ра устанавливают по  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в присутствии азофиолетового (0,2%-ный р-р в смеси  $\text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_6$ , 1:3). При титровании I скачок потенциала совпадает с переходом окраски индикатора. Т. Леви

**60733.** Новый метод количественного определения редуцирующих сахаров в древесных гидролизатах в сульфитных щелоках при помощи хроматографии на бумаге. Емельянов И. З., Батракова Т. А., *Ж. аналит. химии*, 1958, 13, № 1, 142—147 (рез. англ.)

Разделение сахаров (С) древесных гидролизатов в сульфитных щелоках, содержащих 7—10 в-в с близкими  $R_f$ , осуществляют методом одномерной нисходящей хроматографии при непрерывном удалении р-реля, прошедшего через бумагу. Растворитель — верхний слой смеси  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{H}_2\text{O}$  (5:1:5), проявитель — р-р 1,66 г фталевой к-ты и 0,92 мл свежеперегнанного  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  в 100 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Пентозы дают окраску от розовой до темно-красной (в зависимости от кол-ва), гексозы — коричнево-зеленую, р-ноза-коричневую. Приведены величины  $R_f$ . Продолжительность разделения 2—3 суток. Хроматограмму высушивают, разрезают и элюируют отдельные С водой, собирая элюат в эбулиостат (Э). С определяют потенциметрич. эбулиостатич. методом. К элюату в Э, содержащему С, прибавляют 4 мл медно-щел. р-ра (МЩР), помещают Э в колбу с кипящей водой, вставляют в Э индикаторный  $\text{Pt}$ -электрод и электролитич. ключ, соединенный с хлоросвинцово-амальгамным электродом сравнения (оба электрода соединены с гальванометром). После 2-минутного кипения жидкости избыток МЩР в Э титруют из микробюретки титрованным 0,02%-ным р-ром С до отсутствия тока по гальванометру. МЩР составляют из равных объемов двух р-ров: 1) 2 г/л  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 2) 50 г/л сегнетовой соли, 75 г/л  $\text{NaOH}$  и 0,8 г/л  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . С увеличением кол-ва определяемого С увеличивают содержание  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  в МЩР. Условный титр МЩР устанавливают для каждого анализируемого С. Продолжительность анализа 10 мин., точность  $\pm 2 \mu$  при определении 10—2500  $\mu$  С. М. Бузланов

**60734.** Применение золотобромистоводородной кислоты для микрохимической идентификации алкалоидов и других органических оснований. Сандри (Über die Verwendung der Goldbromwasserstoffsäure zum mikrochemischen Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen. Sandri Giovanni), *Mikrochim. acta*, 1958, № 2, 248—252 (нем.; рез. англ. франц.)

10%-ный р-р  $\text{H}(\text{AuCl}_4)$  (I) и 2%-ный р-р  $(\text{AuBr}_4)$  (II) применены для открытия алкалоидов и органических оснований; чувствительность р-ции с II в 10 раз больше, чем с I. Напр., пиридин открывается с I только при конц-ии  $\geq 2 \text{ мг/мл}$ , а с II при конц-ии 150  $\mu\text{г/мл}$ . Аналогичные результаты получены с хинолином, 2-метилхинолином, пиперидином и морфолином. Перечисленные основания, а также кофеин, теобромин и теофиллин образуют с II малорастворимые комплексные соединения, осаждающиеся в виде характерных кристаллов, пригодных для идентификации этих р-в. С. Розенфельд

**60735.** Количественное определение эфедрина методом щелочного расщепления. Горак, Гаšперик (Kvantitativne stanovenie efedrinu alkalickým štiepením. Horák F., Gašperík J.), *Chem. zvesti*, 1957, 11, № 9, 558—561 (словацк.; рез. русск., нем.)



При нагревании хлоргидрата эфедрина (I) с NaOH отщепляется  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (II), что может быть использовано для колич. определения I. 10–240 мг в-ва нагревают с 30%-ным р-ром NaOH в приборе Кельды для полумикроопределений, отгоняют II и определяют его титрованием. Для полной отгонки II во время перегонки необходимо прибавлять воду. В продажных ампулах 5%-ных р-рах I найдено таким способом 4,90 и 4,91% I, а в таблетках эфедрина (которые должны содержать по 25 мг I) 24,5–25,2 мг I. Н. Туркевич 60736. Поведение аминокислот как оснований в трифторуксусной кислоте. Кресе, Шмидт (Basen-analoges Verhalten von Aminosäuren in Trifluoressigsäure. Kresze Günter, Schmidt Volkmar, Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1687–1690 (нем.))

Для колич. определения аминокислот (A) путем кондуктометрич. титрования в качестве р-рителя предложена безводн. трифторуксусная к-та (I), в которой A проявляют свойства сильных оснований; растворимость A, пептидов и протеинов в I значительно выше, чем в уксусной к-те и других р-рителях, предлагавшихся для титрования A. Титрование проводят 1 н. или 0,5 н. р-ром  $\text{HClO}_4$  в I. Средняя ошибка определений с гладкими платиновыми электродами при 20° для 15 A ~ 2%; в случае тирозина наблюдается большее отклонение (~20%), что авторы объясняют окислением выпадающего тирозинперхлората. Предлагаемый метод пригоден для титрования хлоргидратов A и некоторых пептидов, а также для определения мол. веса A и бетанинов. Содержание в I 5% воды мешает титрованию, очень малая примесь воды не влияет на кривые титрования. Описана методика получения стандартных р-ров  $\text{HClO}_4$  в I. В. Рабинович 60737. Идентификация и хроматографическое разделение продуктов, полученных при облучении фенилаланина медленными нейтронами. Барбьер, Беллуко, Бруно (Identificazione e separazione cromatografica dei prodotti ottenuti dalla fenilalanina per irradiazione con neutroni lenti. Barbieri Renato, Belluco Umberto, Bruno Maria, Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1377–1392 (итал.))

Исследованы продукты с мечеными атомами C, образовавшиеся при облучении фенилаланина (I) медленными нейтронами. 6 г I помещали в кварцевой трубке в атомный реактор на 4 недели в поле  $5 \cdot 10^{11}$  нейтронов на  $1 \text{ см}^2 \text{ сек}$ . Продукт облучения полностью растворим в смеси *n*-бутанола и 85%-ной  $\text{HCOOH}$  (3:4, об.), частично растворим в воде и обладает радиоактивностью (РА) ~ 350 имп/мин (на 1 мг  $\text{BaCO}_3$ ). 16% РА приходится на продукты, экстрагируемые  $\text{CHCl}_3$ , а 80% РА на продукты, экстрагируемые разб.  $\text{HCl}$ . Последнее разделяли на бумаге ватман № 1 смесью  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_4\text{OH}$  (уд. в. 0,910) +  $\text{H}_2\text{O}$  (80:4:16, об.) на 5 фракций (приведены последовательно % от общей РА,  $R_f$  и главные составные части): 47%, 0,45–0,48 глутаминовая и аспарагиновая к-ты; 5,3%, 0,54–0,56, глицин, серин, лизин; 11,2%, 0,64–0,65, аланин, валин, норвалин, аминокислотная и одноосновные алифатич. к-ты; 5,1%, 0,70–0,71, I, лейцин, изолейцин, морлейцин, аминокислотная, бензойная (II) и фенилпропионовая (III) к-ты; 10,0%, 0,00, щавелевая (IV), малоновая (V), янтарная (VI), глутаровая (VII) к-ты. Хроматограммы проявляли нингидрином и бромкрезоловым зеленым. Карбоновые к-ты (муравьиную, уксусную, пропионовую, масляную, валериановую, II–VII) разделяли на бумаге по методам Брауна и сотр. (Nature, 1950, 166, 66), Лонга и сотр. (J. chem. Soc., 1951, III, 2197), а также на силикагеле по методу Марведа и сотр. (J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2643). Аминокислотные к-ты разделяли по методу Роланда и Гросса (РЖХИМ, 1955, 7718), а также по способу Дента (Biochem. J., 1948, 43, 169). Продукты облучения раз-

деляли также хроматографированием на катионите дауэкс  $50 \times 4$ . Н. Туркевич 60738. Анализ эфирных масел, содержащих фенол.

Блейк (Analysis of phenol-containing volatile oils. Blake Martin I., Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 400–402 (англ.))

Предложен метод определения содержания фенолов в эфирных маслах методом потенциометрич. титрования 0,1 н. р-ром метилата Na (I) в смеси бензол + метанол (5:1 по объему) в неводн. р-рителях: диметилформамиде (II), ацетонитриле (III) и этилендиамина (IV), с Pt- и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -электродами. Титр р-ра I устанавливают по бензойной к-те. 30 мл II, III или IV и 3 капли р-ра азобисфталового титруют р-ром I до исчезающей голубой окраски. К р-ру прибавляют пробу, содержащую 1–2 мэкв фенола, и титруют потенциометрически р-ром I. Наиболее четкий скачок потенциала обеспечивает IV. Проведен анализ девяти образцов фенолов и эфирных масел. Во всех случаях получены точные и хорошо воспроизводимые результаты. Точность определения от  $\pm 0,06$  до  $\pm 0,46\%$ .

Ю. Лянде 60739. Фотометрическое определение тетрациклинов с помощью  $\text{Th}(4+)$ . II. Определение окситетрациклина. Сакагучи, Тагучи, Судзуки. III. Определение тетрациклинов. Сакагучи, Тагучи (Sakaguchi Takeichi, Taguchi Kiyomi, Suzuki Akira), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 12, 782–787; 787–790 (японск.; рез. англ.)

II. Описанный ранее метод определения хлортетрациклина в форме внутрикислечного соединения с  $\text{Th}(4+)$  применим для определения окситетрациклина (I). I образует внутрикислечное соединение (BC), устойчивое при pH 3,6–4,4 с мол. коэф. экстинкции 23 300 ( $\lambda(\text{макс.})$  390 мμ). Закон Бера соблюдается при 2–20 γ/мл I. Из биол. продуктов, в частности из мочи и культуральных жидкостей, I выделяет экстракцией  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в форме соединения с  $\text{Th}(4+)$ ; для определения I в крови метод неприменим.

III. Описанный ранее метод определения хлортетрациклина и окситетрациклина, основанный на фотометрировании окрашенных р-ров их BC с  $\text{Th}(4+)$ , применим для определения тетрациклина (II). Из BC всех трех указанных тетрациклинов, BC II обладает наивысшим коэф. мол. экстракции ( $\lambda(\text{макс.})$  395 мμ, pH 4,2). Закон Бера соблюдается для  $\leq 20$  γ/мл хлоргидрата I. Метод применим для определения I в моче и других биол. продуктах; I экстрагируют  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в форме соединения с  $\text{Th}(4+)$ . Сообщение I см. РЖХИМ, 1958, 43106.

Т. Леви 60740. Препаративный электрофорез как метод анализа лекарственных веществ. Лист (Präparative Elektrophorese als Methode zur Aufklärung von Drogeninhaltsstoffen. List P. H., Pharmazie, 1957, 12, № 6, 348–352 (нем.))

Исследовано применение электрофореза (Э) на бумаге для разделения лекарственных препаратов, обладающих основными свойствами (биогенные амины, алкалоиды, аминокислоты). Успех разделения этих в-в зависит от pH р-ра; оптимальное значение pH 3–3,4 обеспечивает растворение и необходимое для проведения Э ионное состояние разделяемых в-в. Изучено электрофоретич. разделение компонент вытяжек из *Ustaltigo Maydis* с применением различной аппаратуры. Для выделения индивидуальных компонент необходимо последовательное фракционирование методами хроматографии и Э. Показано, что сконструированный автором аппарат для Э обладает преимуществами перед другими аппаратами такого же типа, вследствие возможности разделения больших кол-в и простоты устройства. А. Немодрук

60741 Д. Изучение современного метода прямого определения кислорода в органических соединениях и разработка метода одновременного определения кислорода и галоидов. Бондаревская Е. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т элементоорганических соединений АН СССР, М., 1958

См. также: раздел *Общие вопросы. Методы биохимических исследований* (выпуск Биологическая химия) и рефераты: Анализ неорганич. в-в: Гитопохимич. ме-

тод опред. Са 22866Бх. Определение: сульфатов в воде 61363; свинца 61422; фтора в древесине 62389; К в сыворотке крови 22862Бх, 22876Бх; Са в сыворотке крови 22875Бх; Си в сыворотке крови 22878Бх; азота 22870Бх. Анализ органич. в-в: Определение: аминокислот в сточных водах 61366; ароматических углеводов 61436; бензойной к-ты в пищевых продуктах 62603; витамина А 22845Бх; витамина В<sub>12</sub> 22846Бх; витамина Е 22873Бх; мочевой к-ты в моче 22877Бх; глюкозы 22882Бх, 23811Бх; витамина С 22916Бх

## ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор А. И. Сазаров

60742. Новая лабораторная посуда из полиэтилена и ее характеристика. Штаников Е. В., Лабор. дело, 1958, № 2, 55—57

60743. Новые приборы исследования и контроля для применения в химии. Шевенар (Neue Forschungs- und Überwachungsgeräte zur Anwendung für chemische Arbeiten. Chevenard P.), Dechema Monogr., 1956, 26, № 341—331, 361—376 (нем.)

Описаны прецизионный регистрирующий прибор для измерения плотности газа и регистрирующий dilatометр, позволяющий проводить исследовательские работы при т-рах до 1500°.

М. Людмирский  
60744. О методе двойного взвешивания. Бьетри (Zašto supstituciono vaganje? Biétry L.), Kemija u industriji, 1957, 6, № 12, 377—380 (серб.-хорв.; рез. нем.)

Показано, что принцип, положенный в основу метода двойного взвешивания Гаусса, приводит к способу Менделеева (взвешивание при постоянной нагрузке весов). Исследовано влияние трения, т-ры и т. д. Наибольшая точность достигается при использовании весов спец. конструкции с противовесом. Я. Сатуновский

60745. 3-призмный спектрограф большой светосилы. Клеймон (3-Prismenspektrograph großer Lichtstärke. Kleimon Erich), Chem. Techn., 1958, 10, № 3, 157—159 (нем.)

Описана конструкция светосильного спектрографа для области 3600—6500 Å с линейной дисперсией 30—230 Å. Призмы спектрографа с основанием 210, высотой 110 мм и преломляющим углом 65° изготовлены из шотовского стекла F<sub>2</sub>. Коллиматорным объективом служит параболич. зеркало с фокусным расстоянием 390 мм, а камерным объективом — система зеркал. Для исключения температурных влияний спектрограф помещен в термостат, т-ра которого поддерживается с точностью ±0,2°.

В. Лыгин  
60746. Специальный двойной монохроматор для спектрального анализа. Кофес (Spezial-Doppelmonochromator für die Spektralanalyse. Kofes), Med.-Markt, 1958, 6, № 2, 53—54, 11 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Краткое популярное описание прибора и его применение.

В. Дианов-Клоков  
60747. Возбуждение спектров ионов импульсами высокой частоты мощностью 100 киловатт. Миннаген, Стигмарк (The excitation of ionic spectra by 100 kW high frequency pulses. Minnhagen L., Stigmark L.), Arkiv fys., 1958, 13, № 1, 27—36 (англ.)

Для получения спектров трехкратно пониженого Аг, а также других ионов применен мощный ВЧ-генератор на 25-квт триоде с водяным охлаждением TBW 12/25. Разрядная трубка из кварца обвита катушкой,

связанной с контуром генератора и настраиваемой конденсатором в резонанс с генерируемой частотой. Регулировкой анодного напряжения генератора мощность в импульсах может устанавливаться от 5 до 100 квт при средней мощности ~ 400 вт. Частота повторения может меняться от 40 до 900 цикл/сек; ширина импульсов 80—1000 мсек. Приведены спектрограммы линий ArI, ArII, ArIII и ArIV. Принадлежность линии определеному иону легко устанавливается по различной чувствительности к пиковой мощности в разряде.

В. Дианов-Клоков  
60748. Приставка для перемещения диффузионной кюветы в спектрофотометре Бекман DU. Бак, Феллетта, Мак-Карти (Diffusion cell scanning attachment for Beckman model DU spectrophotometer. Back Ernst, Felicetta Vincent F., McCarthy Joseph L.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1903—1904 (англ.)

Описывается устройство для точного перемещения в световом пучке кюветы с исследуемым в-вом, рассеянным в виде геля. Устройство позволяет с помощью спектрофотометра Бекман DU снимать кривые поглощения в зависимости от расстояния с воспроизводимостью 0,2—0,3% при D = 0,2—1,0. Устройство содержит держатель кюветы и микрометрич. механизм перемещения со шкалой.

В. Дианов-Клоков  
60749. Влияние ширины спектральной зоны на фотометрические измерения. Вронский (Wplyw szerokości wycinka widmowego na pomiary fotometryczne. Wronski Mieczyslaw), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 309—313 (польск.; рез. англ.)

Проведено вычисление влияния полихроматичности света на измерения экстинкции (Э). Приняв ряд упрощающих положений, автор получил значение  $E = \lg[2,3(\Sigma_2 - \Sigma_1)k/(10 - k\Sigma_1 - 10 - k\Sigma_2)]$ , где  $k$  — обозначает произведение кон-ции р-ра на толщину поглощающего слоя, а  $\Sigma_2$  и  $\Sigma_1$  — коэф. Э при длине волны  $\lambda_2$  и  $\lambda_1$ . Рассмотрены свойства ф-лы и сравнены с эмпирич. ур-нием Гольденбурга. Эксперим. проверка ф-лы проводилась при помощи фотометра Пульфриха для р-ра KMnO<sub>4</sub>.

Н. Барнска  
60750. Дисперсионные фильтры для инфракрасной области спектра. Борисевич Н. А., Хвощевская Я. С., Ланцевич И. Ф., Тр. Ин-та физ. и матем. АН БССР, 1957, вып. 2, 214—223

Проведены поиски новых дисперсионных фильтров для ИК-области, а также изучена зависимость их пропускания от т-ры, размера частиц и толщины слоя. На большого числа исследованных систем положительно результаты получены для LiF — воздух (В), Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> — В, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> — В, CaSO<sub>4</sub> — В, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — В, SiO<sub>2</sub> — В, SrSO<sub>4</sub> — В, CaF<sub>2</sub> — CCl<sub>4</sub> — ацетон, ZnSO<sub>4</sub> — CCl<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> — CCl<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> — циклогексан, CaCO<sub>3</sub> —



дихлорэтан, дающих полосы пропускания в области 10,59—4,86  $\mu$  в порядке перечисления систем. Зависимость пропускания фильтра от толщины диспергирующего слоя, размера частиц твердой фазы и т-ры изучались на системе LiF—B. С ростом толщины слоя уменьшается интенсивность и ширина полосы пропускания для всех длин волн за счет поглощения твердой фазой. Наблюдается строгая линейная зависимость оптической плотности для длины волны  $\lambda_0$  от толщины фильтра. Положение полос пропускания в зависимости от т-ры для фильтров LiF—B и SiO<sub>2</sub>—B не меняется, хотя интенсивность пропускания при нагреве до 70° несколько падает. Увеличение размера частиц приводит к резкому уменьшению интенсивности и полуширины пропускания; наблюдается смещение максимума пропускания в сторону длинных волн.

Е. Москвитина

60751. Стабилизированная интенсивность света и малая ширина линии при использовании УВЧ-возбуждения. Бьёрклунд (Stabilized light intensity and small line width using UHF excitation. Björklund Olle), Arkiv fys., 1958, 13, № 2, 185—198 (англ.)

Описывается УВЧ-генератор для возбуждения разрядных трубок. Собственно генератор собран на триоде RCA 6161 и отдает мощность 120 вт при частоте 1000 Мгц. Частота генератора может устанавливаться в пределах 330—2400 Мгц. Для стабилизации интенсивности свечения применена цепь автоматич. регулирования, содержащая фотоумножитель и схему управления анодным напряжением генераторной лампы. Приведены подробные электрич. схемы установки, а также эскизы разрядных трубок, применявшихся автором. Наилучшие результаты показала простейшая конструкция в виде вертикальной прямой трубки с запаянным концом, где располагался исследуемый объект (Hg, Cd). На примерах фотографий сверхтонкой структуры линий Hg 5461, Hg 4358 и Cd 4678 А показано, что ширина компонентов  $\leq 0,02$ —0,03 см<sup>-1</sup>.

В. Дианов-Клюков

60752. Комбинированный угольно-графитовый электрод для анализа в дуге постоянного тока. Мелличамп, Финнеган (A combination carbon-graphite electrode for dc arc analysis. Mellichamp J. W., Finnegan J. J.), Appl. Spectroscopy, 1957, 11, № 4, 158—160 (англ.)

Приведены результаты эмиссионного анализа примесей Al, Fe, Ti, Ca в рафинированном кремнеземе, введенном в комбинированный угольно-графитовый электрод, служащий анодом. Показано, что материал держателя электрода не влияет на характер разряда. Не найдено различия в результатах анализа при применении угля или графита в качестве катода. При изготовлении кратера электрода из угля время сжигания пробы уменьшается в 2 раза, что приводит к уменьшению фона без уменьшения интенсивности спектральных линий. Уменьшается также селективность испарения отдельных компонентов пробы.

В. Лыгин

60753. Абсорбционный анализ смесей в контрольной лаборатории. Методы расчета и приспособление абсорбциометра Спеккера для работы с интерференционными фильтрами. Керри (Composite absorptiometry for the control laboratory. Examination of calculating procedures and modification of the Spekker absorptiometer for use with interference filters. Curry D. R.), Analyst, 1958, 83, № 983, 106—111 (англ.)

Анализ 2- или 3-компонентных смесей проводится с применением номограмм и расчетных линейек. В оптич. схеме абсорбциометра применена мощная проекционная лампа накаливания (500 вт) и интерференционные фильтры. Приведены оптич. характери-

стики интерференционных фильтров с максимумом пропускания у 438, 439, 521, 522 м $\mu$ .

В. Лыгин

60754. Калибровка визуального прибора для измерения интенсивности рассеянного света. Сокол (Calibration of a visual instrument for measuring the intensity of scattered light. Sokol František), Chem. zvesti, 1958, 12, № 2, 69—82 (словацк.; рез. русск., нем.)

Описана калибровка прибора для измерения интенсивности света, рассеянного стандартным полистироловым латексом, пурификатом вируса табачной мозаики и лошадиным серумальбумином. Для работы применялись цилиндрич. рассеивающие кюветы; наблюдаемые интенсивности рассеянного света исправлялись на разность коэф. преломления среды детектора и рассеивающего р-ра. Размер полистироловых частиц, определенный методом электронной микроскопии, находится в хорошем согласии с величинами, полученными из данных рассеяния.

Из резюме автора

60755. Регистрирующий колориметр для микрохимических анализов. Соломон, Кейтон (Recording colorimeter for microchemical determinations. Solomon A. K., Caton David C.), Analyst. Chem., 1958, 30, № 2, 291—293 (англ.)

Кюветы размером 1,5 × 18 × 25 мм помещают в держатель, укрепленный на каретке. Воспроизводимость положения кюветы при вращении каретки 0,1 мм. Источником излучения служит W-дуговая лампа, монохроматизация света которой осуществляется интерференционным фильтром, выделяющим в области 4760 А полосу с полушириной 160 А и 40% пропускания. Вторичная полоса пропускания у 3380 А подается желатиновым фильтром. Излучение регистрируется фотоэлементом, помещенным в пульсирующее магнитное поле и дающим на выходе переменный сигнал, который после усиления регистрируется самописцем. Стандартная ошибка определения концентрации при поглощении 0,041; 0,129 и 0,382 составляет соответственно 4,5; 1,0 и 0,2%.

В. Лыгин

60756. Применение угольных реплик к исследованию пористых материалов. Лыгин В. И., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 312—314

Для устранения деформаций и разрывов рельефа неоднородных угольных реплик с пористых тел последние укрепляются парафином (I). Предварительное охлаждение пористого образца или пропитка его под водой предотвращает проникновение расплавленного I в поры. Реплики подтесываются Сг или Pt. Укрепляющий реплику I растворяется в толуоле. Разрешающая способность реплик ~ 50 А. Приведены микрофотографии угольных реплик с пористой гидроокиси Mg, пористого стекла и алюмосиликатного катализатора.

В. Лыгин

60757. Техника приготовления угольных отпечатков для электронно-микроскопического исследования структуры мелких объектов. Лыгин В. И., Чэнь Вэнь-хан, Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, (рез. англ.)

Мелкие объекты размером 0,05—10  $\mu$  наносятся на скол плавленого кварца и покрываются в вакууме угольной пленкой. Распыление углерода осуществляется с помощью вольтовой дуги между угольными электродами, заточенными под углом 45°. Расстояние между дугой и объектом 10 см. Контроль толщины пленки осуществляется по почернению матовой пластинки, располагаемой на расстоянии 5 см от дуги. Угольная пленка отделяется путем растворения кварца и объектов в плавиковой к-те. Отпечатки подтесываются Сг или Pt. Разрешающая способность отпечатков ~ 50 А. Приведены примеры микрофотографий с угольных отпечатков.

В. Лыгин

60758. Химические исследования с помощью микроскопа. Бенедетти-Пихлер (Chemical experimentation under the microscope. Benedetti-Pichler A. A.), Microchem. J., 1958, 2, № 1, 3—20 (англ.)  
Обзор. Библ. 40 назв.

60759. Рентгеновская камера с точными угловыми измерениями. Мамедов К. П., Керимбеков А. В., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 353

Для определения степени мозаичности металлич. монокристаллов к обычной камере Лауэ со съемной гониометрич. головкой был изготовлен вращающийся столик, допускающий точное центрирование гониометрич. головки в плоскости столика. Концентрично с осью столика помещена проволока (П) из нихрома. Контакт-стрелка при вращении столика скользит по П. По изменению сопротивления П производится грубый отсчет углов ( $> 1^\circ$ ). Точное измерение угла поворота производится теневым нуль-гальванометром. При определении мозаичности исследуемая кристаллографич. плоскость ориентируется перпендикулярно плоскости камеры. Измеряя угол поворота кристалла относительно вертикальной оси, можно непосредственно определить степень мозаичности.

А. Абад-Захрияни

60760. Рентгеновский коллиматор для монокристалльного гониометра. Маслен (An X-ray collimator for singlecrystal goniometers. Maslen E. N.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 3, 110—111 (англ.)

Коллиматор для рентгенографич. исследований изготовлен из Pb-стекла, содержащего до 34% окиси Pb. Капилляр имеет внешний диам. 2,7—3,7, а внутренний 0,2—0,5 мм. Стекланный капилляр укрепляется пиццином в латунном цилиндре коллиматора. Впереди имеется накладная Pb-пластинка для защиты от рентгеновского излучения, могущего пройти между стеклом и латунью. Сопоставляется расходимость пучка, ограниченного латунными коллиматорами диам. 0,50 и 0,32 мм и стекланным коллиматором. Соответствующие величины равны 0,42; 0,25 и 0,17 рад/см. Приведен чертеж коллиматора.

М. Уманский

60761. Приготовление сферических монокристаллов для рентгенографических работ. Ревелл, Смолл (The preparation of spherical single crystals for X-ray diffraction work. Revell K. S., Small R. W. H.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 2, 73—74 (англ.)

Описан метод изготовления сферич. монокристаллов (М) органич. в-в, плавящихся без разложения и не пригодных для работы по методу Бонда (Boond W. L., Rev. Scient. Instrum., 1951, 22, 344) М выращиваются в сферич. отростке капилляра из линдмановского стекла. Сфера выдувается при локальном нагревании капилляра, запаянного с двух сторон. Из капилляра диам. 0,2 мм удается выдуть сферу диам. 0,5 мм с толщиной стенок 0,002 мм. После выдувания сферы капилляр разрезается и в сферич. его часть помещается исследуемое в-во для выращивания М. Сконструировано приспособление на столике стереоскопич. микроскопа (СМ), позволяющее производить регулируемый нагрев и охлаждение образца в капилляре. Нагрев образца осуществляется двумя коаксиальными цилиндрич. печами, между которыми в поле зрения СМ находится капилляр с образцом. Температурный градиент в расплавленном образце создается путем подвешивания к образцу заостренной Cu-проволоки.

А. Абад-Захрияни

60762. Ультравысокий вакуум. Ярвуд (Ultra-high vacua. Yarwood J.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 8, 297—304 (англ.)

Обзорная статья. Библ. 25 назв.

60763. Прецизионный жидкостный U-образный манометр. Кьерго (Manometri ad «U» a liquido, di precisione. Chiengo Bruno), Strum. e automaz., 1958, 6, № 2, 69—70 (итал.)

Кратко описан U-образный манометр, в котором определение разности уровней жидкости в обоих коленах производится при помощи оптич. устройств, фиксирующих положение менисков и связанных с электронной схемой, автоматически устанавливающей оптич. устройства в надлежащее положение при смещении менисков. Смещение менисков автоматически регистрируется отсчетным приспособлением, шкала которого дает разность уровней в мм. Точность прибора 0,2 мм на протяжении всего интервала измерений, равного 3 м.

В. Щекин

60764. Простой и дешевый регулятор эмиссии для ионизационных измерений. Рис (A simple and inexpensive emission regulator for ionization gauges. Reese M. P.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 12, 513—514 (англ.)

Описана схема питания ионизационной манометрич. лампы, ток эмиссии которой стабилизируется двух-актной выпрямительной схемой с регулируемым напряжением. Стабилизация достигает  $\pm 2,5\%$ .

Ю. Сапожников

60765. О некоторых методах измерения поверхностного натяжения металлических растворов. Пугачевич П. П., Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота, Научно-техн. о-во цветн. металлургии, 1957, № 30, 73—101

Обзор. Библ. 46 назв.

60766. Капиллярный реометр для измерения вязкости расплавов полимеров при больших градиентах скорости. Мерз, Колуэлл (A high shear-rate capillary rheometer for polymer melts. Merr E. H., Colwell R. E., Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, № A-211, 5 pp., ill) (англ.)

Описан прибор, в котором исследуемое в-во заполняет осевой канал в вертикальном толстостенном цилиндре и продавливается с заданными силой и скоростью сквозь капилляр, присоединенный к нижнему кону канала. Т-ра образца может поддерживаться в пределах 20—370° и контролируется посредством ряда термпар. Необходимое кол-во образца  $\sim 20$  г. Возможные градиенты скорости 1—10 000 сек<sup>-1</sup>. Приводится эмпирич. ур-ние для вычисления кажущейся вязкости. Показано, что для независимости результатов измерений от геометрии капилляра отношение его длины к диаметру не должно быть ниже определенной величины, зависящей от исследуемого в-ва. Рассматриваются результаты исследования двух образцов полистирола и полиэтилена.

А. Кислинский

60767. Вискозиметрия в капиллярах. Бестул (Capillary viscometry. Bestul A. B.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 6, 345—370 (англ.)

Обзор. Библ. 34 назв.

А. Кислинский

60768. Компенсационный вискозиметр с движущимися цилиндрами. Менон, Срикант, Вергхесе (A compensated moving cylinder viscometer. Menon Gopal, Srikanth, Vergheese C. A.), Paintindia, 1958, 7, № 10, 26—27 (англ.)

Описан вариант вискозиметра Лавачека, состоящий из двух одинаковых цилиндров (Ц) с конич. концами, соединенных нитью, перекинутой через блок, который вращается с малым трением. Оба Ц опущены в исследуемую жидкость при данной т-ре, налитую в 2 одинаковые цилиндрич. сосуда с диаметром, слегка превышающим диаметр Ц. Нагружая один из Ц специальными, добиваются равновесного движения системы. Вязкость  $\eta$  вычисляется по ф-ле  $\eta mg - F = R\eta/T$ , где  $n$  и  $m$  — число и масса рейтеров,  $F$  — сила



трения в блоке,  $R$  — константа прибора,  $T$  — время прохождения расстояния  $S$ . Приведены результаты сравнения с данными, полученными на вискозиметре Оствальда.

**А. Кислинский**  
60769. **Эталонный вискозиметр с висющим уровнем.** — (Viscosimetreu etalon ou nivel suspendat. —), Metrol. apł., 1957, № 7, 27 (рум.).

Кратко описан прибор с эталонным капилляром длиной 600 мм, подвешенным вертикально на спец. штативе в термостате. Поправка Хагенбаха ничтожно мала. Погрешность результатов при использовании эталонных в-в менее  $\pm 0,25\%$ . Прибор позволяет определять зависимость вязкости жидкости от ее объема и от небольших колебаний давления.

**Я. Матлис**

60770. **Экспериментальное исследование капиллярного вискозиметра.** Савараги, Сунахара (Sawaragi Yoshikazu, Sunahara Yoshifumi), Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1957, 7, № 12, 723—728 (японск.; рез. англ.)

Описаны результаты исследования новой модели капиллярного вискозиметра для непрерывных измерений вязкости ньютоновских жидкостей, для исследования характеристики текучести неьютоновских жидкостей и для контрольных измерений в производственных условиях. Разность давлений на концах капиллярной трубки регистрируется автоматически. Приводятся результаты сравнения с данными, полученными на вискозиметре Редвуда. Прибор дает хорошую степень точности в широком интервале вязкостей.

**Из резюме авторов**

60771. **Усовершенствование аппарата Траубе.** Асаока, Хасэ, Кагаку то когэ, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 9, 492 (японск.)

Описан усовершенствованный аппарат Траубе, позволяющий производить без разборки аппарата многократные измерения поверхностного натяжения или вязкости с одной и той же порцией жидкости.

**Ли Мен-юн**

60772. **Капли жидкости, падающие в электрическом поле.** Сэлчану (Gouttes de liquide tombant dans un champ électrique. Sălceanu Constantin), С. г. Acad. sci., 1958, 246, № 8, 1198—1200 (франц.)

Описанное ранее устройство для измерения поверхностного натяжения жидкостей (Sălceanu C., McCormick H., С. г. Acad. sci., 1939, 208, 1278) применено для изучения изменения массы падающих капель в зависимости от напряжения электрич. поля (до 3000 в). Капли падают с интервалом 12—15 сек. на Pt-электрод, соединенный с положительным полюсом Hg-выпрямителя, проходят через металлич. кольцо, заряженное отрицательно, и попадают в сосуд для взвешивания. Для  $H_2O$ ,  $CS_2$ , ацетона, окиси этилена масса капли уменьшается с ростом напряжения, для  $CCl_4$  масса не изменяется, для гексана и циклогексана изменение очень мало. Эти явления связаны с изменением заряда капель. Для ацетона имеет место перемена знака заряда капель при напряжении 2300 в.

**Б. Анваер**

60773. **Копенгагенский электромагнитный изотопный сепаратор.** Нильсен, Скильбрейд (The electromagnetic isotope separator in Copenhagen. Nielsen K. O., Skilbreid O.), Nucl. Instrum., 1958, 2, № 1, 15—33 (англ.)

Описана конструкция электромагнитного изотопного сепаратора секторного типа с углом  $90^\circ$ ; радиус орбиты 800 мм при магнитном поле до 8000 гс и ускоряющем напряжении до 70 кВ. Разрешающая способность 400—1100. Для собирания разделенных ионов использованы 2 способа: непосредственное осаждение на коллектор и метод «разбрызгивания». Сепаратор в основном используется для приготовления источников для  $\beta$ - $\gamma$ -спектроскопии, изготовления мишеней

для изучения ядерных р-ций, а также образцов для исследования сверхтонкой структуры оптич. спектров. Обсуждаются фокусирующие свойства прибора и возможности концентрирования пучка на малой площади коллектора.

**Э. Финкель**

60774. **Ионизационная камера как компаратор радиоизотопов.** Уэллер (Ionization chamber radioisotope comparator. Weller Richard I.), Nucl. Instrum., 1958, 2, № 1, 5—8 (англ.)

Разработан прибор для серийных измерений активности р-ров, содержащих  $S^{35}$ ,  $Tl^{204}$  или  $P^{32}$  без носителя. Он состоит из ионизационной камеры и эталонного конденсатора переменной емкости, включенных по мостовой схеме. Нуль-индикатором служит электрометр Линдемана. Калибровка осуществляется с помощью стандартных источников. Конструкция прибора предусматривает точную воспроизводимость положения чашечки с измеряемым р-ром внутри камеры. Нижний предел обнаружения составляет: для  $S^{35}$  0,4, для  $Tl^{204}$  0,1 и для  $P^{32}$  0,03  $\mu$ кюри/мл. Область измерений охватывает 5 порядков и может быть расширена путем замены конденсатора. Относительная точность компаратора  $\pm 2\%$  при абс. ошибке  $\pm 5\%$ .

**Э. Финкель**

60775. **Устройство для ввода образцов при повышенных температурах в напускную систему масс-спектрометра.** Роу (Device for mass spectrometer heated inlet systems. Rowe E. H.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 12, 1094—1095 (англ.)

Устройство представляет собой стеклянный сосуд 1 (см. рис.), в который через резиновый колпачок 2 введена игла от шприца 3, закрытая также резиновым колпачком 4. Проба жидкости вводится в 1 при помощи шприца через 4. Из 1 пары жидкости поступают в масс-спектрометр через отверстие 5 при погружении иглы в расплавленный галлий до соприкосновения с стеклянным фильтром 6. Газы в 1 могут вводиться таким же образом или через кран 7. Все устройство присоединяется к напускной системе посредством шарового шлифа 8.

**В. Васильев**

60776. **Контейнер для одновременного хранения нескольких гамма-радиоактивных веществ.** Кирьянов А. К., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 360—361

Описана конструкция и способ изготовления контейнера, позволяющего хранить одновременно несколько  $\gamma$ -излучателей. Вес контейнера  $\sim 100$  кг. При хранении  $\gamma$ -излучателей общей активностью до 50 кюри с энергией  $\leq 1$  Мэв допустимая доза за 8-часовой рабочий день создается на расстояниях  $\sim 2$  м. Общий контейнер по сравнению с индивидуальными, дает значительный выигрыш в занимаемой площади при незначительном увеличении веса.

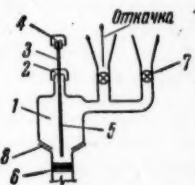
**Э. Финкель**

60777. **Простой держатель для радиоактивных веществ (трубки, иглы и т. п. с  $Co^{60}$ ).** Кобаяси, Кагаку то когэ, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 9, 492 (японск.)

Описан простой манипулятор, позволяющий с помощью пинцета производить работу с радиоактивными в-вами на расстоянии  $\sim 1$  м от оператора. Манипулятор состоит из обычного пинцета и ручки-удлинителя, позволяющей легко сжимать и разжимать пинцет.

**Ли Мен-юн**

60778. **Счетчик с большой продолжительностью жизни, наполненный парами.** Дитрих (Ein rein dampfgefülltes Zählrohr langer Lebensdauer.



Dietrich P.), Z. angew. Phys., 1957, 9, № 11, 547—550 (нем.)

Для регистрации большого числа импульсов могут быть использованы описанные в работе счетчики, наполненные парами *o*-ксилола. Большие размеры счетчиков (длина 55 и диам. 5 см) при высоком мол. весе ксилола обеспечивают высокую эффективность. Увеличение продолжительности жизни в 7—8 раз против обычной для Г.—М.-счетчиков достигается путем кратковременных накаливания анода, восстанавливающих счетную характеристику, и присоединением к счетчику небольшого ( $\sim 1$  см<sup>3</sup>) сосуда с избытком жидкого *o*-ксилола. Характеристики десятков изготовленных автором счетчиков хорошо воспроизводимы, причем плато достигало 400 в при наклоне  $\sim 1\%$  на 100 в. Начальное напряжение повышается с ростом т-ры (25 в/град), но форма счетной характеристики зависит от нее слабо. Г. Радаевский

**60779. Колориметрические методы в лаборатории.** Часть I. Методы, зависящие от светопоглощения, светорассеяния и флуоресценции. Часть II. Методы, зависящие от измерения окраски. Лорд (Colorimetric methods in the laboratory. Part I. Methods depending on light absorption, scattering and fluorescence. Part II. Methods depending on the measurement of colour. Lord Mary P.), Lab. Practice, 1958, 7, № 1, 17—20; № 2, 89—91, 107 (англ.)

I. Описаны приборы для колориметрич. анализа: колориметр Дюбоска (КД), колориметр Бауш и Ломба с одним фотоэлементом, абсорбциометр Спеккера с двумя фотоэлементами (А); советуют называть эти приборы абсорбциометрами, но не колориметрами. КД и А могут быть приспособлены для флуориметрич. и нефелометрич. анализов. В КД для этого дно кювет делают непрозрачным, а столбик снабжается непрозрачными чехлами. Свет от источника (Hg-лампа) должен входить перпендикулярно к осям столбиков. В А для этого с помощью зеркала изменяют направление луча от Hg-ламп под прямым углом, и луч входит через дно кюветы. Кюветы со стандартным и исследуемым р-ром поворачиваются по револьверному типу. Горизонтальная составляющая светового луча попадает на фотоумножитель.

II. Приведены теоретич. обоснования колориметрич. анализа на основе сравнения окрасок анализируемого р-ра и окраски, создаваемой двумя из трех основных цветных насыщ. лучей — красного, зеленого и синего. Описаны устройства 3-цветных добавляющих колориметров, в которых подбор окраски осуществляется смещением лучей с помощью линз или интегрирующей сферы, и 3-цветных вычитающих колориметров — тинтометров, в которых подбор окраски проводят с помощью системы фильтров, позволяющих выбирать основные, уже указанные цвета. Отмечены преимущества и ограниченность применения колориметров по сравнению с тинтометрами в случае сопоставления близких по окраске р-ров. Д. Кузнецов

**60780. Определение теплотворной способности малых количеств газа.** Геберт (Über die Bestimmung der Verbrennungswärme kleiner Gasmengen. Gebert Fritz), Gesamm. Ber. Betrieb und Forsch. Ruhrgas A. G., 1956, № 6, 61—64 (нем.)

Разработан переносный калориметр (К) для определения теплотворной способности газа. Исследуемый газ набирают в газовую пипетку определенного объема, откуда газ засасывается запорной жидкостью в термостатированный волюметр. Остальной объем волюметра заполняется воздухом. После взрыва газа электр. искрой, определяют изменение т-ры газа и вычисляют теплотворную способность газа. В К имеются 3 пипетки разного объема, дающие соотношения газ:воздух, равные 1:3; 1:7; 1:14, для диапазонов

измерения соответственно 3000, 3000—6000 и 6000 ккал. Приведены данные по определению постоянных коэф. К для H<sub>2</sub>, CO и природного газа. Результаты измерения при помощи К менее точны, чем получаемые калориметрами типа Рейнеке или Юнкера, но более точны, чем данные, получаемые газоанализаторами.

**60781. Метрологические работы в области температурных измерений.** Гордов А. Н., Кондратьев Г. М., Измерит. техника, 1957, № 6, 49—53

Приведено подробное описание достижений отечественных работ в области температурных измерений. К настоящему времени Всес. Н.-И. ин-т им. Менделеева расширил диапазон хранения температурной шкалы до 4000°.

**60782. О переходной кривой, полученной с помощью микрокалориметра.** Бле-Тальбо, Бле (Précisions sur la courbe transitoire obtenue avec un microcalorimètre. Blet-Talbot Dhetty, Blet Georges), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 4, 567—570 (франц.)

Переходное термич. явление, имеющее место между начальным моментом направления постоянного потока энергии на переднюю стенку калориметра и моментом достижения термич. равновесия, выражается через показательную функцию. Авторы уточнили форму этой кривой. Посредством ур-ния Фуры сделана попытка дать теоретически приближенное решение задачи. Одновременно произведена эксперим. проверка теоретич. выводов на калориметре типа Кальве. В зависимости от значения коэф. теплопроводности К результаты наблюдения действительно показывают наличие инверсии в исходном положении на кривых охлаждения и нагрева при малом К и отсутствие инверсии на кривой при большом К.

**60783. Ледяной калориметр с электрической градуировкой.** Книга М. В., Мищенко К. П., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1708—1711

Описан изотермич. калориметр для определения теплот взаимодействия сланца с р-рителями. Для более тщательной тепловой изоляции калориметр помещен в сосуд Дьюара, наполненный х. ч. водой со льдом. Прибор регистрирует тепловые эффекты 1—2 кал с точностью  $\pm 2,5$ —3%.

**60784. Определение температуры пламени по поглощению рентгеновского излучения от радиоактивного источника.** Маллан (Temperature determination in flames by X-ray absorption using a radioactive source. Mullaney George J.), Rev. Scient. Instrum., 1958, 29, № 2, 87—91 (англ.)

Разработан метод определения т-ры газа в пламени путем измерения плотности газа по поглощению рентгеновского излучения Fe<sup>55</sup>. Удобная для исследований форма пламени обеспечивалась спец. конструкцией горелки, питаемой смесью C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>. Поскольку рентгеновское излучение значительно сильнее поглощается окружающим пламя воздухом, чем раскаленными газами, имеющими малую плотность при рабочих т-рах, к смеси для увеличения точности измерений добавляется Ar. Исследовалась как средняя т-ра пламени (с дисковым источником), так и распределение т-р (с линейным источником). Сходимость результатов, полученных новым методом, с контрольными измерениями оптич. пирометром и (Pt, Pt-Rh)-термопарой удовлетворительная. Абс. ошибка при 2000° К не более  $\pm 60^\circ$  К.

**60785. Измерение коэффициента диффузии с помощью трехщелевого интерферометра.** Канэо (Kaneko Masayoshi), Оё буцүри, J. Appl. Phys., Japan, 1957, 26, № 12, 673—676 (японск.; рус. англ.)



Вычислен коэф. диффузии между двумя параллельными плоскостями р-ра поливинилового спирта в воде. Вычисление сделано на основании измерений коэф. вторичного преломления.

Из резюме автора  
60786. Измерение диффузии методом отбора проб. Элуорты (Diffusion measurements by a sampling technique. Elworthy P. H.), J. Scient. Instrum., 1958, 1, № 1, 35—46 (англ.)

Разработан метод определения коэф. диффузии  $D$  для растворенных в-в в жидкостях, основанный на определении конц-ии в пробах, отбираемых из слоя. Ячейка для измерения  $D$  состоит из трех пришлифованных друг к другу массивных  $\text{Cu}$ -дисков, в которых просверлены каналы. Граница между р-ром и р-рите-лем создается сдвиганием дисков; отбор проб производится с помощью капилляра, соединенного с микрошприцем. Опыты с  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$  показывают, что при соблюдении необходимых условий — медленность отбора проб и их небольшой объем — точность определения  $D$  достигает 0,4%. Метод пригоден для измерения  $D$  в непрозрачных золях, обладающих малой электропроводностью, напр. в золях фосфатидов, когда оптич. и электр. методы неприменимы.

И. Слоним  
60787. Спектральные характеристики световых источников для сенситометра JIS. Мидзусима, Накамура (Mizushima Yojiro, Nakamura Nobuya), Нихон сясин гаккай кайси, J. Soc. Scient. Photogr. Japan., 1956, 19, № 2, 79—83 (японск.; рез. англ.)

60788. Прибор для исследования коррозионного и электрохимического поведения металлов при воздействии ионизирующего излучения. Розенфельд И. Л., Оше Е. К., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 346—348

Прибор позволяет измерять коррозионный ток и исследовать электрохим. поведение металлич. пары при раздельном облучении электродов. Исследуемые образцы выполнены в виде тонкостенных чашечек, расстояние между которыми меняется от руки или с помощью часового механизма. Т-ра электродов измеряется при помощи термпары. Электролит циркулирует между электродами (во избежание перегрева) со скоростью 3 см/сек.

Ю. Плесков  
60789. Чувствительный детектор для газовой хроматографии. Лавлок (A sensitive detector for gas chromatography. Lovelock J. E.), J. Chromatogr., 1958, 1, № 1, 35—46 (англ.)

Чувствительный детектор представляет собой прочную латунную камеру, внутри которой помещен радиоактивный источник  $\beta$ -излучения (10 мюри  $\text{Sr}^{90}$ ) в виде фольги. С помощью двух электродов, к которым приложено постоянное напряжение в несколько сотен вольт, измеряется ионизационный ток в камере. В качестве газа-носителя используется  $\text{Ar}$ , который обладает свойствами давать при облучении не только ионы, но и возбужденные, неионизованные атомы (метастабильное состояние). Возбужденные атомы переходят в нормальное состояние, излучая один или несколько квантов света. Поэтому, если в камере находится только  $\text{Ar}$ , то ионизационный ток очень мал. Если же имеется небольшая примесь любого другого органич. соединения, энергия ионизации которого, как правило, ниже энергии возбуждения атома аргона, последний через столкновения передает энергию атомам примеси и ионизует их. Это приводит к резкому возрастанию кол-ва ионов в камере, а соответственно и тока, и позволяет обнаружить до  $2,5 \cdot 10^{-12}$  М примеси. Чувствительность детектора при этом не зависит от типа примеси, так как энергия возбуждения атома  $\text{Ar}$  выше энергии ионизации большинства многоатомных органич. соединений, и

в широком интервале чувствительность линейно зависит от конц-ии. Детектор работает стабильно и без потери чувствительности при т-рах до  $245^\circ$ .

Л. Дмитренко  
60790. Хроматография в парообразной фазе. Гиффорд (Vapor-phase chromatography. Gifford A. P.), Instrum. and Automat., 1957, 30, № 12, 2264—2265 (англ.)

Кратко рассмотрены преимущества и недостатки методов распределительной и адсорбционной хроматографии при повышенных т-рах, когда компоненты смеси находятся в парообразном состоянии и разделение производится либо элютивным (с помощью газ-носителя), либо вытеснительным способами. Приведена схема хроматографа типа 26—201, позволяющего разделять в-ва с точками кипения до  $245^\circ$ .

Л. Дмитренко  
60791. Прибор для проявления хроматограмм токсическими веществами. Платек (Zestaw do wywoływania chromatogramów z użyciem substancji trujących. Piatek Jerzy), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 685—686 (польск.; рез. англ.)

Для проявления хроматограмм парами токсич. в-в, предлагается прибор, состоящий из двух дистилляционных колб (ДК), закрытых сверху пробками и наполненных р-рами проявляющих в-в. В пробки вставлены трубки, суживающиеся внизу в капилляры. Кроме двух ДК в прибор входит цилиндр с хроматограммами, соединенный одной трубкой через 3-ходовой кран с ДК, а другой трубкой — с водоструйным насосом. При включенном насосе через цилиндр проходят пары проявляющегося в-ва из одной ДК.

М. Милодека  
60792. Детектор с ионизацией в пламени для газовой хроматографии. Мак-Вильям, Дьюар (Flame ionization detector for gas chromatography. McWilliam I. G., Dewar R. A.), Nature, 1958, 181, № 4614, 760 (англ.)

Детектор представляет собой иглу от шприца, на конце которой в воздухе сгорает газ-носитель, представляющий собой смесь равных частей  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ . Игла служит одновременно положительным электродом. Отрицательным электродом является латунная сетка (отверстия 0,5 мм), расположенная в пламени на расстоянии 1 см от конца иглы. Электроды соединяются с батареей 300 в и сопротивлением 100 ком. Электронный самопишущий потенциометр на 10 мв подключается прямо к сопротивлению. Чувствительность такого детектора к парам органич. в-в не уступает лучшим катарометрам. Для получения высокой чувствительности используются две иглы, включенные в простую мостовую схему, собранную на двойном триоде. В одной игле сгорает исходная смесь, в другой — газ из колонки. Чувствительность такого детектора по диэтиловому эфиру  $\leq 5 \cdot 10^{-12}$  моля. Для других органич. паров чувствительность не уменьшается, за исключением  $\text{CO}_2$ , к которой детектор почти нечувствителен.

Л. Дмитренко  
60793. Улучшение метода фронтального анализа смесей с помощью «секционированных колонок». Пиллай, Рао, Наир, Варкей (An improvement in the technique of frontal analysis of mixtures by the use of «divided columns». Pillay P. P., Rao D. S., Nair C. P. N., Varkey E. T.), Chemistry and Industry, 1958, № 9, 258—259 (англ.)

При использовании длинных колонок, заполненных сорбентом, возникает 2 нежелательных явления: искривление фронта зоны при большом пути пробега в колонке и сжатие сорбента (а соответственно и уменьшение скорости протекания р-ра) при использовании давления или вакуума. Для исключения этих явлений предлагается следующее. Длинная колонка

(диам. 2 см) обычным образом заполняется сорбентом на высоту 15 см, при этом сорбент оседает в течение нескольких минут и дополнительно не уплотняется. Сверху ставят тампон из хлопковой или стеклянной ваты (толщиной 1 см) так, что он касается сорбента; колонка снова заполняется на 15 см сорбентом и т. д. Таким образом притовляется колонка любой длины. В начале работы сорбент немного уплотняется и в каждой секции образуется небольшой слой чистого р-ра между тампоном и сорбентом. Такая колонка при длительной работе не уплотняется и скорость остается постоянной. Кроме того, благодаря наличию секций и слоев р-ра улучшается разделение компонентов, они не размываются и не перекрывают друг друга. Опыты по разделению близких по свойствам алкалоидов на  $Al_2O_3$  показали, что на такой колонке происходит полное разделение компонентов смеси, тогда как на обычной колонке с таким же кол-вом сорбента этого нельзя добиться. Предполагается, что метод секционирования можно применять и в случае ионообменных смол.

Л. Дмитренко  
60794. Прибор для определения степени дисперсности эмульсий. Бабанов Б. М., Кафаров В. В., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 121—122 (рез. англ.)

Проба исследуемой эмульсии вводится в нижнюю часть вертикальной трубки, наполненной дисперсионной средой. Капли дисперсной фазы всплывают вверх. В жидкость, заполняющую трубку, опущен колпачок, подвешенный на рычажных пружинных весах. При помощи микроскопа регистрируются перемещения  $Z$  колпачка в зависимости от времени  $t$ . Тем самым регистрируется уменьшение плотности  $\rho$  жидкости по мере всплывания различных по величине капель дисперсной фазы, имеющих плотность  $\rho_k$  (прибор применим лишь для таких эмульсий, у которых  $\rho_k < \rho$ ). По найденной зависимости  $Z = f(t)$  с учетом закона Стокса или Озена определяется распределение размеров капель. Прибор применялся при исследовании эффективности работы различных мешалок; измерялись капли диам. от 20  $\mu$  до 2 мм.

В. Дунский  
60795. Лабораторная аппаратура для геохимических исследований. Соколов И. Ю. В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Гостеолтехиздат, 1957, 381—393

Перечень и краткая характеристика лабор. аппаратуры для геохим. поисков рудных месторождений, начатой Технич. управлением Мин-ва геологии и охраны недр СССР к выпуску в 1956—1957 гг. При описании каждого прибора указано целевое назначение, габариты, вес и стоимость, для большинства приборов даны фотографии. Приборы описаны по разделам: аппаратура для производства хим. и минералогич. анализов пород и минералов; для производства гидрохим. анализов; для производства спектральных анализов. Первые два раздела в основном представлены полевыми и походными лабораториями.

Т. Попова  
60796. Аппаратура для люминесцентного анализа при геохимических поисках. Свердлов З. М. В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Гостеолтехиздат, 1957, 352—361

Опыт конструкторских и методич. работ, выполненных в лабораториях люминесцентного анализа ВСЕГЕИ, по разработке простых лабор. и полевых методов и приборов. К настоящему времени люминесцентной лабораторией ВСЕГЕИ совместно с заводом Геологоразведка предложены и частично освоены следующие приборы для люминесцентного анализа: для качеств. определений — люминесцентная лампа ЛЮМ-1, фотометр ЛЮМ-2; для колич. определений — колори-

метр ЛЮКС-2, фотометр ДЮФ-51, полевой фотометр ЛФС-54, абсорбциометр ФАС-1. Описанные приборы применяются при поисках месторождений U, W, Mo и могут быть использованы для определения битумов.

Т. Попова  
60797. Простой малый ареометр для точного определения содержания соли в морской воде. Kalle (Ein einfaches Klein-Aræometer zur exakten Bestimmung des Salzgehaltes im Meerwasser. Kalle Kurt), Dtsch. hydrogr. Z., 1957, 10, № 3, 99—100 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан прибор для определения солености и плотности морской воды. Прибор состоит из поплавка-ареометра, помещенного в спец. стеклянный сосуд с двойными стенками, снабженный термометром. В качестве измерительного инструмента служат торсионные весы, стрелка которых присоединена к поплавку. Чувствительность измерений составляет 0,91%; для определения требуется 60—80 мл воды; расхождение между результатами определений объемным методом и с помощью ареометра составляют 0,02% при солености 33‰ и 0,02—0,03% при солености 15—25‰.

Т. Попова  
60798. Дистилляционный способ определения молекулярного веса органических соединений. Шутер Л. М., Гординский Б. Ю., Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 1, 150—152 (рез. англ.)

Описан новый прибор для определения мол. веса органич. в-в дистилляционным методом. Сущность метода состоит в том, что р-ры навесок исследуемого и эталонного в-в ( $A_x$  и  $A_o$  соответственно) в одном и том же р-рителе (Р) выдерживают в вакууме вместе с чистым Р при постоянной т-ре до достижения равновесия, при котором мол. конц-ии обоих р-ров равны. Далее определяют кол-ва Р ( $B_x$  и  $B_o$ ) в каждом р-ре и, зная мол. вес эталонного в-ва ( $M_o$ ), вычисляют мол. вес исследуемого в-ва ( $M_x$ ) по ф-ле  $M_x = M_o A_x B_o / A_o B_x$ . Предлагаемый прибор позволяет производить одновременное определение мол. веса 7—8 органич. в-в. Величины  $B_x$  и  $B_o$  определяют взвешиванием. Пригодность прибора проверена путем определения мол. веса парафенилендиамина, резорцина, ацетанилида, 4,4'-диоксидифенилсульфона и фенолфталеина. В качестве Р применялся ацетон, в качестве эталонного в-ва — бензойная к-та. Ошибка определений  $\leq 5\%$ .

А. Шейкин  
60799. Эбуллиоскопическое микроопределение молекулярного веса: усовершенствованная микроформа эбуллиометра Мензиса — Райта. Колсон (The ebullioscopic micro-determination of molecular weight: an improved micro form of the Menzies-Wright ebullimeter. Colson A. F.), Analyst, 1958, 83, № 984, 169—176 (англ.)

Приведены чертежи и подробное описание усовершенствованной конструкции микроэбуллиометра (РЖХим, 1956, 51334) для определения мол. веса в пределах 200—1000, позволяющей оперировать с 3 мл р-рителя и 3—15 мг образца (в зависимости от мол. веса). Детально описаны способы определений. Действие прибора проверено на антрацене и других в-вах с использованием в качестве р-рителей  $C_6H_6$ ,  $CCl_4$  и абс. спирта. Воспроизводимость и точность определений составляют 1,8% для  $C_6H_6$  и 2,3% для  $CCl_4$ . Микроэбуллиометр непригоден для р-рителей, т-ра кипения которых  $> 90^\circ$ .

А. Шейкин  
60800. Электрические регуляторы флегмового потока. Гутла (Výbojkové regulátory refluxního potoku. Hutla Vlastimil), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1962—1963 (чешск.)



Описаны 2 конструкции реле, регулирующих флегмовый поток при перегонке в колонке. Системы задержки времени образованы цепочкой конденсатор (4–8 мкФ) — переменное сопротивление — газоразрядная трубка. Эти реле управляют электромагнитными исполнительными механизмами, регулирующими флегмовый поток. Регулятором можно пользоваться вплоть до флегмового числа 1:100. К. Setinek

**60801. Лабораторный электролизер для получения водорода.** Лукашев (Лаборатория электролизаторов за получавание на водород. Лукашев Л.), Изв. хим. ин-т Българ. АН, 1957, 5, 131–134 (болг.; русск., нем.)

Электролизер изготовлен на базе аппарата Киппа, внутрь которого введены Ni-электроды для электролитич. разложения в нижнем сосуде 10%-ного р-ра КОН или NaOH. Для предохранения от взрыва прибор снабжен внешними блокировочными контактами, замыкающими электрич. цепь после того, как в верхний сосуд поступит соответствующее кол-во р-ра, вытесненного из нижнего сосуда образующимся  $H_2$ . Ток электролизера 4–6 а. Прибор пригоден для продувания р-ров при полярографии, для работ с Ni-электродами при потенциометрич. определениях и для интенсивного продувания при амперометрич. титровании.

Из резюме автора

**60802. Цельностеклянный магнитный насос для циркуляции газов.** Пру, Ралек, Хабек (Celo-skleněná magnetická pumpa pro cirkulaci plynu. Jíru Pavel, Rálek Miloš, Chábek Karel), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1770–1772 (чешск.)

Описан цельностеклянный лабор. насос для циркуляции газов при исследовании кинетики р-ций в газовой фазе. Управление электромагнитами, приводящими в движение поршень, осуществляется электронной схемой. Описывается устройство электрич. схем с тиратронами или с электронными лампами. Описанные устройства создают поток газа 100–700 л/час при давл. 50–800 мм рт. ст. М. Ryba

**60803. Изучение перемешивания. I. Общие соотношения для сил и вращающих моментов в сосудах при перемешивании.** Стандарт (Studie o míchání. I. Obecné vztahy pro síly a točivé momenty v nádobách při míchání. Standart George), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 1986–1993 (чешск.)

Изучена связь между силами и вращающими моментами, которыми мешалка действует на стенки сосуда или же на горизонтальный поворотный стол, на котором находится сосуд во время измерений. При помощи законов динамики для непрерывных сред были выведены точные соотношения для передачи силы и вращающего момента от мешалки к жидкости и от жидкости на стенки сосуда. Выведенные соотношения справедливы для мешалок с вертикальным или косым валом, для сосудов произвольной формы и сосудов, снабженных произвольно помещенными перегородками, и для произвольной жидкости. М. Ryba

**60804. Автоматизация процесса фильтрации инъекционных растворов.** Конев Ф. А., Колесников Н. А., Колесников Д. Г., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 375

Разработана автоматич. схема для непрерывной и равномерной подачи суспензии на фильтр при фильтровании инъекционных р-ров. Она управляется индукционными датчиками, расположенными на водонепроницаемой трубке бака, через систему реле. Датчики попеременно с помощью 3-ходового электромагнитного крана подключают бак либо к вакууму — для заполнения р-ром, либо к атмосфере — для перепуска р-ра в буферный объем, обеспечивающий непрерывную подачу на фильтр. Схема надежна в работе и обеспечивает требуемый режим фильтрования. Э. Финкель

**60805. Чувствительный и быстро изготавливаемый выключатель блокировки водяного охлаждения.** Грин (A sensitive and quickly made water flow switch. Green G. W.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 4, 147 (англ.)

Предлагается простое приспособление для защиты аппаратуры, работающей с водяным охлаждением, от повреждений при внезапном прекращении подачи воды. Напор струи воды, выходящей из системы охлаждения, прижимает латунную пластинку к контакту, поддерживая замкнутой цепь реле, через которое питается прибор. Незначительное ослабление напора воды позволяет пластинке под действием собственной упругости разомкнуть контакт и тем самым отключить прибор. Э. Финкель

**60806 П. Вискозиметры с компенсацией температуры.** Норкросс (Temperature compensated viscometer. Norcross Austin S.). Пат США 2782629, 26.02.57

Патентуются 3 модели вискозиметров, основанных на измерении продолжительности вытекания испытуемой жидкости (Ж) из сосуда через канал того или иного вида. Ж вытекает либо под действием собственного веса (1-я модель), либо при ее выдавливании шоршем (2-я и 3-я модели). Скорость вытекания Ж при всех изменениях т-ры автоматически сохраняется постоянной благодаря приспособлению, основанному на температурном расширении и сжатии сосуда, содержащего Ж. Величина скорости течения Ж может регулироваться А. Кислинский

**60807 П. Магнитный прибор для определения вязкости растворов.** Кимура Ивао (Kōgē гидзюцуинтё). Японск. пат. 4046, 30.06.56

Предложен электромагнитный вискозиметр для определения вязкости легколетучих жидкостей. Вискозиметр состоит из двух коаксиальных цилиндров, между которыми находится исследуемая жидкость. Внутренний цилиндр приводится во вращение вращающимся магнитным полем по принципу асинхронных электродвигателей. Вязкость вычисляют по приведенной ф-ле на основании измерения магнитного вращающего момента и числа оборотов внутреннего цилиндра. Ли Мен-юн

**60808 П. Аппарат для электрофореза с призматической кюветой.** Кегелс (Electrophoresis apparatus having a prismatic cell. Kegeles Gerson). Пат. США 2762254, 11.09.56

Патентуется аппарат для свободного электрофореза, в котором вместо обычной прямоугольной кюветы типа Тизеллуса используется призматич. кювета или прямоугольная кювета, разделенная внутри пластинкой на 2 призматич. части, в одну из которых помещается исследуемая смесь, в другую — р-ритель. Благодаря этому можно одновременно измерять как градиент показателя преломления, так и сам показатель преломления в любом слое жидкости в кювете. Оптич. система: свет от точечного источника проходит через светофильтр, наклонное полупрозрачное зеркало, линзу и в виде параллельного луча через щель падает на кювету. Отражаясь от задней зеркальной стенки кюветы, лучи вторично проходят через р-р, линзу и отраженные полупрозрачным зеркалом попадают на экран. Если в р-ре имеется смесь нескольких компонентов, то лучи, соответственно отклоняясь по вертикали (из-за наличия градиента показателя преломления) и по горизонтали (из-за разного показателя преломления) дают на экране непрерывную лентообразную кривую. Число компонентов определяет кол-во пиков кривой, а конц-я компонентов — расстояние между пиками, которое непосредственно измеряется с помощью микрокомпаратора. Для получения окон-

чательного колич. результата не требуется никаких дополнительных градуировок (типа получения образцовых шкал), так как абс. результат получается непосредственным обмером эксперим. диаграммы. Вся установка компактна и при незначительном изменении может быть использована для колич. измерений конц-ий в-в в р-ре или суспензии во всех случаях, где в результате наложения электр. поля, абсорбции, дистилляции, диффузии и т. д. образуется градиент показателя преломления. Аппарат может быть использован при анализе синтетич. полимеров, р-ров или суспензий органич. происхождения: плазмы, спинномозговой жидкости, экстрактов тканей и клеток, белков, пептидов, аминокислот и т. д., а также при диагностике некоторых заболеваний и других случаях. Приведена диаграмма разделения белков сыровотки крови.

Л. Дмитренко

60809 П. Аппарат для анализа малых количеств газа с устройством для восстановления катализатора. Иноуэ [Кабусики кайся Хитати сэйсакусё]. Японск. пат. 2598, 18.04.55

Прибор основан на измерении теплового эффекта образующегося при окислении газа смесью  $MnO_2$ ,  $CuO_2$ ,  $Ag_2O$ ,  $CoO_2$  и др. Прибор состоит из реактора с окислителем, термостатированного паровой рубашкой (100°). Исследуемый газ, подогретый в змеевике до т-ры реактора, поступает в реактор. Т-ру газа до и после реактора измеряют термомпарами. Для восстановления окислителя т-ру доводят до 150° и через реактор пропускают воздух, обогащенный кислородом.

Ли Мен-юн

60810 П. Прибор для определения газов, связанных растворимыми солями. Хеймель (Vorrichtung zur Bestimmung salzgebundener Gase in löslichen Salzen. Heymel Waldemar), Пат. ГДР, 12397, 26.11.56

Предложен плексигласовый прибор для быстрого колич. определения газов, связанных или заключенных в растворимых солях и минералах. Прибор состоит из колбы, разделенной горизонтальной перегородкой на 2 пространства, сообщающихся краном, и газовой бюретки с краном, которая плотно вставлена в горло колбы. Верхнюю часть (ВЧ) колбы наполняют жидкостью тяжелее воды и нерастворимой в воде. Нижнюю часть (НЧ) заполняют водой пополам с той же жидкостью. Анализируемую соль помещают в ВЧ, осторожно встряхивают для удаления адсорбированного воздуха и затем ВЧ дополняют водой доверху. После заполнения колбы вставляют бюретку, заполняют ее водой до вытеснения всего воздуха и отсоединяют бюретку ее краном. При открывании крана между ВЧ и НЧ тяжелая жидкость стекает в НЧ, вытесняя воду в ВЧ. Анализируемая соль растворяется в воде и выделяющийся газ измеряют при помощи бюретки.

А. Лопманов

60811 П. Устройство для всасывания пипеткой определенных минимальных количеств жидкости. Миномото Хиреси. Японск. пат. N 3046, 21.04.56

Устройство состоит из пластмассовой трубки, внутри которой помещается резиновый резервуар пипетки. На трубке закреплены 2 спец. винтовых зажима, с помощью которых резиновый резервуар пипетки можно «грубо» или «тонко» сжать или разжать и тем самым втянуть или выпустить из пипетки требуемое количество жидкости.

Ли Мен-юн

См. также: Микроспектрофотометр 60009. Прибор для анализа рудничного газа 60625. Автоматический титратор 61284. Ультразвуковой датчик 61286.

РЕ

Реферат

ОБЩ

60812. Н. гетероцирование линобен: (The uncyclic c 6:4'-dis thiazoles Eile e (англ.) Изучено ной систе ственно) 1 дуктов ме



I R' = H; I  
IV R = R'  
= R' = H, I  
= R' = CH  
R' = R' = CH

том мети. ход VIII соотношен XII, полу VIa ± VI6 CH<sub>3</sub>-группу а Cl напр заместите зольном кольце б гексиламт гексилими лировани IIIa ± III держание лучена с лировани в присутс X. Приве крата в ° — 166; I XIII, 89, 180—182;



# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

Рефераты 60812—61172

№ 18

25 сентября 1958 г.

## II

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

#### ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор М. Е. Вольпин

60812. Ненасыщенность и таутомерная подвижность гетероциклических соединений. Часть XII. Метилирование 6,4'-дизамещенных и 4'-замещенных 2-анилинобензотиазолов. Хантер, Паркен, Шорт (The unsaturation and tautomeric mobility of heterocyclic compounds. Part XII. The methylation of 6:4'-disubstituted and 4'-substituted 2-anilinobenzo-thiazoles. Hunter R. F., Parken E. R., Short Eileen M.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1561—1566 (англ.)

Изучено влияние заместителей R и R' в таутомерной системе (Ia)  $\rightleftharpoons$  (IIa—VIIa)  $\rightleftharpoons$  (IIb—VIIb) соответственно на соотношение полученных изомерных продуктов метилирования (VIII—XVII). Главным продук-



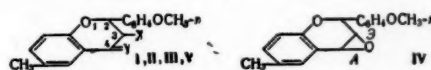
I R' = H; II R = R' = H, R' = CH<sub>3</sub>; III R = R' = CH<sub>3</sub>; R'' = H; IV R = R' = Cl, R'' = H; V R = R' = H, R' = CH<sub>3</sub>; VI R = R' = H, R' = Cl; VII R = R' = H, R' = Br; VIII, IX R = R' = R'' = CH<sub>3</sub>; X, XI R = R' = Cl, R'' = CH<sub>3</sub>; XII, XIII R = H; R' = R'' = CH<sub>3</sub>; XIV, XV R = H, R' = Cl, R'' = CH<sub>3</sub>; XVI, XVII R = H, R' = Br, R'' = CH<sub>3</sub>.

том метилирования IIIa  $\rightleftharpoons$  IIIb CH<sub>3</sub>J является IX, выход VIII составляет 3%. При метилировании IVa  $\rightleftharpoons$  IVb соотношение XI к X составляет 3:1. Выходы XIII и XII, полученных из IIa  $\rightleftharpoons$  IIb, относятся как 4:1. Из VIa  $\rightleftharpoons$  VIb и VIIa  $\rightleftharpoons$  VIIb получены только XV и XVII. CH<sub>3</sub>-группа в пара-положении активирует неподеленную электронную пару у атома N по отношению к H, а Cl напротив ее дезактивирует. Эффект одноименного заместителя сказывается в большей степени в бензольном кольце боковой цепи. При метилировании 2-циклогексиламинобензотиазола (XVIII) получен 2-циклогексилимино-3-метилбензотиазолин (XIX). При метилировании (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии ионов алкоголята IIIa  $\rightleftharpoons$  IIIb дает смесь изомеров с преобладающим содержанием VIII. Из VIa  $\rightleftharpoons$  VIb в тех же условиях получена смесь с примерно равным содержанием метилированных изомеров. Из IVa  $\rightleftharpoons$  IVb действием CH<sub>3</sub>J в присутствии C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa получен почти исключительно X. Приведены в-во или таутомерная система, т. пл. кипения в °C: IIIa  $\rightleftharpoons$  IIIb, 162, 252; IX, 121, 175—176; VIII, —, 166; IVa  $\rightleftharpoons$  IVb, 224, 258; XI, 121, 158; X, 96, 169—170; XII, 89, 180; XIII, —, 170; VIa  $\rightleftharpoons$  VIb, —, 239; XV, 109, 180—182; XIV, 103—104, 162—163; VIIa  $\rightleftharpoons$  VIIb, —, 243;

XVII, 105, 184; XVI, 115—116, 166; 3-метил-2-фенилтиа-нобензотиазолин, 96, 184; XVIII, 103—104, 233—234; XIX, —, 145. Часть XI см. J. Chem. Soc., 1938, 321.

С. Иоффе  
60813. Стереохимия 3-бромфлаванонов, 3-бромфла-ванол-4 и флавандиола-3,4. Джоши, Кулкар-ни (Stereochemistry of 3-bromoflavanones, 3-bromo-flavan-4-ols and flavan-3:4-diols. Joshi C. G., Kul-karni A. B.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 10, 753—760 (англ.)

Прилагая принципы конформационного анализа к определению положения заместителей в дигидропирановом кольце флэваноидной системы, авторы приходят к выводу, что описанные ранее (см. Chem. Abstrs, 1956, 50, № 15, 11334) 2 изомерных 3-бромфлаванона (Ia и б) отличаются конфигурацией у C(3): в изомере Ia (т. пл. 138°) Br занимает аксиальное (A) положение; при кипячении со смесью CH<sub>3</sub>COOH-HCl (85:15) он превращается в более устойчивый изомер Ib (т. пл. 152°), где Br находится в экваториальном (Э) положении (фенольное ядро в обоих в Э положении; в дальнейшем буквами A, Э будет обозначаться конформация заместителей последовательно у C(2), C(3), C(4)). При восстановлении LiAlH<sub>4</sub> Ia дает (IIa) (т. пл. 200°, конфигурация Э, A, A), при действии (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>COOK превращающийся в (IIIa) (т. пл. 152°, конфигурация Э, A, A), а при действии NaOH в диксане — в эпиксид (IV), который действием CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> превращается также в IIIa. Аналогичное восстановление Ib дает (IIб) (т. пл. 175°, Э, Э, Э), в котором Br не замещается на ОСОСН<sub>3</sub>, как в IIa, а дает вместо этого флаван-3-ацетат-4. Восстановлением LiAlH<sub>4</sub> соответствующих дигидрофлаванолов (РЖХим, 1955, 55102) получены (Va) (т. пл. 169°, конфигурация Э, Э, A) и (Vб) т. пл. 193°, конфигурация Э, Э, Э). Конфигурации их подтверждены рядом пре-



Ia, б = Br, Y = O; IIa, б x = Br, Y = H+OH; IIIa, б X = ОСОСН<sub>3</sub>, Y = H + ОСОСН<sub>3</sub>; Va — г X = OH, Y = H + OH

вращений. Из IIa получен диацетат третьего изомера (Vв) (конфигурация Э, A, A). Замещение аксиального Br на ООСН<sub>3</sub> идет с сохранением конфигурации. Четвертым изомером (Vг) (конфигурация Э, A, A) является синтетич. мелацидин (РЖХим, 1955, 11787). Сделанные выводы подтверждены данными по ИК- и УФ-спектрам. В. Потапов

60814. Конфигурация азотсодержащих веществ. IV. Абсолютная конфигурация оптически активной β-амино-β-фенилпропионовой кислоты. Лукес, Коварж, Клоубек, Блага (Konfigurace du-

sikátých látek. IV. Absolutní konfigurace opticky aktivní kyseliny  $\beta$ -amino- $\beta$ -fenylpropionové. Lukeš Rudolf, Kovář Jan, Kloubek Jan, Bláha Karel, Chem. listy, 1957, 51, № 8, 1501–1509 (чешск.).

Установлена абс. конфигурация оптически активных замещ.  $\beta$ -амино- $\beta$ -фенилпропионовых к-т корреляцией с  $\alpha$ -аминофенилуксусными к-тами, конфигурация которых известна. Удлинение цепи рацемата или оптически активной  $\alpha$ -аминофенилуксусной к-ты по р-ции Аридыта — Эйстерта не удалось, так как хлорангидриды соответствующих N-формил- или же N-тозилзамещ. к-т не дают diazoкетониров. Из 4 г  $\alpha$ -фталимидофенилуксусной к-ты (I) и 10 мл  $\text{SOCl}_2$  (кипчение 1 час) получают 3,2 г хлорангидрида I, т. пл. 143–144° (из бэл.), который при взаимодействии с эфирным р-ром  $\text{CH}_2\text{N}_2$  дает  $\alpha$ -фталимидофенилацетилдiazометан (II), выход 88%, т. пл. 135,5–136,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При кипячении II с  $\text{Ag}_2\text{O}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , с анилином в присутствии  $\text{AgNO}_3$ , с коллидином в бензиловом спирте и при УФ-облучении метаноливого р-ра получают только смолообразные продукты. Р-р 1,6 г 2-амино-2-фенилэтанола (III) в 5 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  прибавляют при 0° к р-ру 4,3 г *n*-толуолсульфохлорида (IV) в 8 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , нагревают 1 час на водяной бане, получают 0,8 г 2-тозиламино-2-фенил-1-хлорэтана (V), т. пл. 167–167,5° (из сп.). После прибавления (< 0°) р-ра 1,75 г IV в 5 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  к 0,8 г III в 10 мл пиридина (выдержка 2,5 часа, < 0° и 2,5 часа, 20°) массу снова охлаждают, добавляют 1,75 г IV в 5 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , после выдержки (3 часа 0° и 20 часа 20°) получено 2,5 г смеси V и 2-тозиламино-2-фенил-1-тозилксатана (VI); т-ра плавления смеси 95–97° (из водн. сп.). Р-р 2 г V + VI в 10 мл диоксана нагревают 20 мин. с р-ром KCN в 10 мл этиленгликоля, получают 1,36 г  $\beta$ -тозиламино- $\beta$ -фенилпропионитрила (VII), т. пл. 145–145,5°. При нагревании (90 мин.; 55–57°) р-ра III в смеси диоксана и спирта (2:1) с 10%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  образуется  $\beta$ -тозиламино- $\beta$ -фенилпропионамид (VIII), выход 82%, т. пл. 214–215° (из ацетона). VIII не восстанавливается  $\text{LiAlH}_4$ , не реагирует с р-ром NaOBr при нагревании, не омыляется. Восстановлением этиловых эфиром D- (—) и L-(+)- $\alpha$ -аминофенилуксусных к-т (IX к-та, X к-та)  $\text{LiAlH}_4$  (РЖХим, 1955, 28771) получают соответственно D- (—)-2-амино-2-фенилэтанол, т. пл. 74–76°,  $[\alpha]^{20}_D$  –24,5° (с 4,90;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), и L-(+)-2-амино-2-фенилэтанол (XI). Из X и IV получают, как в случае смеси V и VI, смесь дитозил- и хлорпроизводного (т. пл. смеси 85–101°,  $[\alpha]^{20}_D$  –28,4°), которую превращают в D- (—)- $\beta$ -тозиламино- $\beta$ -фенилпропионитрил [D- (—)-XII], выход 17%, т. пл. 143–144°,  $[\alpha]^{20}_D$  –31,6° (с 1,17; сп.). Аналогично VIII из XII получают D- (—)- $\beta$ -тозиламино- $\beta$ -фенилпропионамид [D- (—)-XIII], выход 62%, т. пл. 238–240° (из ацетона-сп., 5:1),  $[\alpha]^{20}_D$  –62,3° (с 1,47;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ). Аналогично XII из неочищ. XI через смесь тозилпроизводных синтезируют с выходом 27% L-(+)-XII, т. пл. 143–145° (из бэл.),  $[\alpha]^{20}_D$  +29,9° (с 1,77; сп.), из которого аналогично VIII получают L-(+)-XIII (XIV), выход 49%, т. пл. 239–241° (из ацетона),  $[\alpha]^{20}_D$  +67,4° (с 1,81;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ). Этиловый эфир  $\beta$ -амино- $\beta$ -фенилпропионовой к-ты (XV; XVI к-та), т. кип. 109°/1,8 мм или же 102–107°/1 мм,  $n^{20}_D$  1,5137,  $d^{20}_4$  1,05684, получают а) с выходом 83% кипячением XVI со спирт. HCl; б) с выходом 47,5% гидрогенизацией спирт. р-ра этилового эфира  $\beta$ -аминокоричной к-ты над 5%-ным  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  или же над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ); хлоридрат, т. пл. 121–123°; кислый тартрат, т. пл. 158° (из 96%-ного сп.); кислый дибензоильный тартрат, т. пл. 183° (из сп.). Расщепление формилпроизводного XVI (Fischer E. и др., Ber., 1910, 43, 2020) получают D- (—)- $\beta$ -формиламино- $\beta$ -фенилпропионовую к-ту, т. пл. 134–135° (из воды),  $[\alpha]^{20}_D$  –118,2° (с 1,2; сп.), которую со спирт. HCl перево-

дят в D- (—)-XV (XVII), выход 71%, т. кип. 107°/1,8 мм,  $[\alpha]^{18}_D$  –13,2°,  $n^{20}_D$  1,5130,  $d^{18}_4$  1,0659. Из XV и IV нагреванием 1 час в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  на водяной бане получают этиловый эфир  $\beta$ -тозиламино- $\beta$ -фенилпропионовой к-ты (XVIII), выход 53%, т. пл. 79° (из бэл.-петр. эф.). XVIII после 15-часового нагревания в запаянной трубке с 8 н. спирт.  $\text{NH}_3$  дает VIII (95%). Аналогично XVIII из XVII и IV получают D- (—)-XVIII (XIX), меле,  $[\alpha]^{18}_D$  –30° (с 3,5; сп.). При взаимодействии XIX со спирт.  $\text{NH}_3$  образуется XIII. Этим доказано, что (—)-XVI имеет такую же конфигурацию при асимметрии C, как и IX (ср. РЖХим, 1957, 22890).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  и XV дают этиловый эфир  $\beta$ -бензоиламино- $\beta$ -фенилпропионовой к-ты (XX), выход 80%, т. пл. 111–112° (из 50%-ного сп.). Аналогично из XVII получают D- (+)-XX (XXI), т. пл. 119°,  $[\alpha]^{18}_D$  +31,6° (с 1,1;  $\text{CHCl}_3$ ),  $[\alpha]^{21}_D$  –2,6° (с 1,2; сп.). При нагревании 0,87 г XX с 60 мл 11 н. спирт.  $\text{NH}_3$  32 часа до 50° в автоклаве образуется  $\beta$ -бензоиламино- $\beta$ -фенилпропионамид, выход 65%, т. пл. 240° (из сп.). Аналогично из XXI получают D- (+)- $\beta$ -бензоиламино- $\beta$ -фенилпропионамид (XXII), т. пл. 260° (из сп.),  $[\alpha]^{21}_D$  +26° (с 0,17; сп.). В  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  XXII не проявляет оптич. активности. Омылением XX водно-спирт. NaOH получают  $\beta$ -бензоиламино- $\beta$ -фенилпропионовую к-ту, т. пл. 195°. XXII с р-ром  $\text{KBrO}$  (нагревание 10 мин. до 80°) дает D- (—)-4-фенил-имидазолидон-2 (XXIII), выход 31%, т. пл. 200° (из воды),  $[\alpha]^{23}_D$  –35° (с 0,4; вода). При нагревании с  $\text{KBrO}$  8 мин. до 70–75° наряду с небольшим кол-вом XXIII получают 1-фенил-1-бензоиламиноэтилоксиацетат (XXIV), т. пл. 254° (из сп.),  $[\alpha]^{21}_D$  –54±3° (с 0,17;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ). При нагревании 2 часа XXIII с 37%-ной HCl (к-той) на водяной бане или нагревании 4 часа XXIV с 5,5 н. HCl на водяной бане образуется дихлоридат D- (+)-фенилэтилендиамин (XXV), т. пл. 286° (из сп.-эф.),  $[\alpha]^{21}_D$  +28,9° (с 0,86; вода). (+)-XXV, полученный ранее (см. РЖХим, 1956, 64901), отнесен к ряду D, это подтверждает, что (—)-XVI принадлежит также к D-ряду. Сообщения III см. РЖХим, 1958, 50499.

А. Емт  
60815. Стереохимия кетонизации. IV. Зиммерман (The stereochemistry of ketonization. IV. Zimmerman and Howard), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6554–6558 (англ.)

Бромирование *цис*-1-ацетил-2-фенилциклогексана (*цис*-I) в кислой среде приводит к 1-ацетил-1-бром-2-фенилциклогексану (II), тогда как *транс*-I в тех же условиях дает 1-бромацетил-2-фенилциклогексан (III). При дебромировании с HJ II образует смесь стереоизомерных I, содержащую 90,1% *цис*-формы, которая не изомеризуется в условиях р-ции. При дебромировании II с Zn в различных условиях получены следующие результаты (указаны р-ритель, источник протонов, кол-во *цис*-I в продукте р-ции в %): эфир,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 89,4;  $\text{CH}_3\text{OH}$ , хлоридат коллидина (IV), 92,4;  $\text{CH}_3\text{OH}$ , глицин, 91,3;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 93,8; *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , IV, 90,5–91,2;  $\text{CH}_3\text{CN}$ , IV, 93,6;  $\text{C}_6\text{H}_6$ , IV, 88,8. Р-ции в *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  проводились в атмосфере  $\text{N}_2$ . В отсутствие  $\text{N}_2$  в среде  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  образуется 1-ацетил-2-фенилциклогексанол (V). Таким образом необратимая кетонизация енольной формы I приводит преимущественно к *цис*-I. Пространственная избирательность кетонизации объяснена на основании концепции «специфич. пространственных затруднений» (РЖХим, 1956, 78002). 0,12 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  в 0,2 г  $\text{CuCl}$  в 45 мл эфира кипятят 10 мин., добавляют 5 г 1-ацетилциклогексана в 30 мл эфира (20 мин.), кипятят 45 мин., разлагают  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и льдом, экстрагируют гексаном. Продукт р-ции хроматографируют на силикагеле, смесью эфир-гексан (1:9) вымывают *цис*-I, т. пл. 41–41,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); семикарбазон (СК), т. пл. 185–186,5°, а смесью эфир-гексан (1:4) — *транс*-I, т. пл.



79–80°. В расплав 100 г бензальацетона вводят (200°, 12 час.) ток бутадиена, разгонкой выделяют *транс*-1-ацетил-2-фенилциклогексен VI, выход 21,5 г, т. кип. 95–97°/0,2 мм, т. пл. 59–61° (из гексана). 9,1 г VI гидрируют с  $\text{PtO}_2$  в этилацетате до *транс*-I, выход 7,93 г; СК, т. пл. 183–186°. 27 г 1-фенилбутадиена, 18 г метилвинилкетона и 10 мг гидрохинона в 30 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипят 6 час. в атмосфере  $\text{N}_2$ , продукт р-ции гидрируют с  $\text{PtO}_2$  в этилацетате, хроматографированием на силикагеле (вымывают эф.-гексаном) выделяют *цис*-I, выход 7,86 г, и *транс*-I, выход 1,87 г. 6,18 г *цис*-I и 5,12 г  $\text{Br}_2$  в 100 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  дают (15 мин.) II, выход 4,74 г, т. пл. 96–97° (из гексана). Из 3 г *транс*-I и 2,4 г  $\text{Br}_2$  аналогично (3 часа, продукт очищают хроматографированием на силикагеле, вымывают смесью эфир-гексан) получают *транс*-1-дибромацетил-2-фенилциклогексан, выход 0,47 г, т. пл. 97–97,5° (из гексана), и III, выход ~ 2,5 г, т. пл. 59,5–60,5° (из гексана). При перемешивании 112 мг II с IV в  $\text{C}_6\text{H}_6$  получают 79 мг V, т. пл. 86–87,5° (из гексана). Содержание *цис*- и *транс*-I в смесях определено изучением ИК-спектров. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 51118. Л. Бергельсон 60816. **Стереохимия кетонизации. V. Аци-нитро-таутомерия. Зиммерман, Невинс** (The stereochemistry of ketonization. V. aci-nitro tautomerism. Zimmerman Howard E., Nevins Thomas E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6559–6561 (англ.)

При каталитич. гидрировании 4-фенил-5-нитроциклогексана над  $\text{PtO}_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получен *транс*-1-нитро-2-фенилциклогексан (I), т. пл. 124–124,5° (из литр.). При растворении I в спирт. р-ре KOH получают К-соль I. Подкислением соли смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -спирт (1:3) получен *цис*-I (II) с т. пл. 58–58,5° (из эф.-гексана). Если II разбавить водой и проводить подкисление при –10°, то получают 2-фенил-1-аци-нитроциклогексан (III) с т. пл. 84–86° (разл.), устойчивый при –70° и разлагающийся через ~ 12 час. при ~ 20°. III является промежуточным продуктом при образовании II. Превращение III в II происходит путем протонизации сопряженного с I основания. Кипячением II с насыщ. спирт. р-ром  $\text{NaHCO}_3$  получена равновесная смесь, содержащая 99% I и 1% II. Такого же состава смесь получена кипячением в тех же условиях I. При растворении III в буфере  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и спирте происходит изомеризация и образуется смесь с содержанием 98% II. Сделано заключение, что переходное состояние при протонизации сопряженного с I основания имеет  $\text{sp}^2$  гибридизацию при  $\text{C}_{(1)}$ . С. Иоффе 60817. **О механизме реакции ангидридообразования у сахаров. Михель, Клеммер** (Über den Reaktionsmechanismus der Anhydridbildung bei Zuckern. Michael Fritz, Klemmer Almuth), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 194–197 (нем.)

Для эксперим. подтверждения предположения (Вег., 1952, 85, 187; РЖХим, 1957, 26935; 1958, 57540) о том, что образование 1,6-ангидросахаров может происходить через  $\text{C}_{(1)}$ -карбониевый ион путем прямого замыкания цикла,  $\alpha$ -1-фтор-2,3-диметил-Д-глюкоза (I) превращается в ангидрид (II). Последний имеет строение 2,3-диметил-Д-глюкозана- $\alpha$  (1,5),  $\beta$  (1,6), что доказано метилированием с последующим кислотным гидролизом до 2,3,4-триметил-Д-глюкозы (III). Промежуточное замыкание кольца  $\beta$  (1,4) в ходе образования II невозможно в этом случае по пространственным соображениям, кольца 1,3 — из-за метилирования гидроксила у  $\text{C}_{(3)}$ ; тем самым доказывается непосредственное превращение I в II. 9 г 2,3-диметилглюкозы ацетилируют при ~ 20° смесью 18 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 36 мл пиридина, через 36 час. выливают в 200 мл воды, остается  $\beta$ -2,3-диметил-1,4,6-триацетил-Д-глюкоза (IV), остаток ее извлекают из воды  $\text{CHCl}_3$ , выход IV 78%, т. пл. 56–58°

(из эф.),  $[\alpha]_D^{20} -18^\circ$  (с 1,3;  $\text{CHCl}_3$ ). К 5 г IV в полиетеновом сосуде приливают при –15° 10 мл HF, выдерживают 20 мин. при –15° и 10 мин. при ~ 20°, выливают в смесь 50 мл воды и 50 мл  $\text{CHCl}_3$ , из органич. слоя получают 66%  $\alpha$ -1-фтор-2,3-диметил-4,6-диацетил-Д-глюкозы (V), т. кип. 114–116°/0,004 мм,  $[\alpha]_D^{25} +60,0^\circ$  (с 1,25; абс. сп.). К 8,2 г неочищ. V прибавляют 32 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 8 мл 0,1 н.  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , выдерживают 4 часа при ~ 20° и 12 час. при 0°, упаривают в вакууме, получают 98% I, т. пл. 105–108° (из сп.-эф.),  $[\alpha]_D^{20} +94^\circ$  (с 1; вода). Р-р 4 г I в 8 мл воды прибавляют по каплям в 160 мл 3 н. NaOH при 80°, через 45 мин. упаривают в вакууме до 0,25 объема, прибавляют в течение 3 час. 20 мл  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ , нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане, извлекают  $\text{CHCl}_3$ , экстракт упаривают, остаток растворяют в тетрагидрофуране и еще раз обрабатывают 30 мл 50%-ного NaOH и 15 мл  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ , как описано выше, получают 850 мг смеси 2,3,4-триметилглюкозана с в-вом неопределенного характера. 1 г смеси нагревают с 50 мл 1,4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  7 час. при ~ 100°, фильтруют, фильтрат нейтрализуют  $\text{BaCO}_3$ , упаривают в вакууме, остаток (500 мг) хроматографируют на колонке из целлюлозы-гидроцеллюлозы, получают 280 мг III [анилид, т. пл. 145–146°,  $[\alpha]_D -100^\circ$  (с 0,65; сп.)] и следы 2,3,4,6-тетраметил-Д-глюкозы.

В. Потапов 60818. **О механизме каталитического действия хлористого алюминия. V. Реакционная способность ароматических соединений при их алкилировании. Лебедев Н. Н., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2460–2469**

Изучена реакционная способность (РС) ряда ароматич. соединений в р-ции алкилирования по Фриделю — Крафтсу в среде  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . Показано, что различия в РС зависят от изменений в энергии активации  $E$  при постоянном факторе  $PZ$  (приведены ароматич. соединения и  $E$  в ккал/моль):  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 18,7; толуол, 18,2; этилбензол, 18,1; изопропилбензол, 18,4; втор-бутилбензол, —; трет-бутилбензол, —; фенилциклогексан, —;  $m$ -ксилол, 17,3;  $p$ -ксилол, —; дифенил, 18,4; дифенилметан, 17,8; 1,2-дифенилэтан, 17,7; 1,4-дифенилбутан, —; нафталин, 17,8; фторбензол, 19,9; хлорбензол, 19,5; бромбензол, 20,1;  $o$ -хлортолуол, 19,7;  $m$ -хлортолуол, 19,6;  $p$ -хлортолуол, 19,5; анизол, 17. Процесс алкилирования мономолекулярен в отношении галоидного алкила и имеет дробный порядок в отношении катализатора. Показано, что введение в ароматич. ядро одной или двух алкильных групп увеличивает его РС. Удлинение или разветвление алкильной группы вызывает уменьшение  $\pi$  активизирующего действия в ряду  $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} > (\text{CH}_3)_3\text{C}$ . Для 3-ядерных ароматич. систем РС возрастает при удалении ароматич. ядер друг от друга. Введение атома галоида уменьшает РС ароматич. ядра. По дезактивирующему действию галоидные заместители располагаются в ряд:  $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{H}$ . Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 51514. В. Пикаева

60819. **Гибридизация и реакционная способность. VI. Реакции обмена и сольволиза *транс*-циннамил- и  $\beta$ -фенилпропаргилхлоридов. Фиренс, Версхелден** (Hybridation et réactivité VI. Réactions d'échange et de solvolysis des chlorures de cinnamyle *trans* et de  $\beta$ -phénylpropargyle. Fierens P. J. C., Verschelden P.), Bull. ci. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, 43, № 7, 477–486 (франц.; рез. англ.)

С целью выяснения влияния фенильной группы на скорость нуклеофильного замещения хлора в *транс*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$  (I) и в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$  (II) кондуктометрич. методом (см. РЖХим, 1956, 25136) изучены сольволиз I и II в 50,7%-ном (по объему) диоксане (III) и в 93,6%-ной (по объему)  $\text{HCOOH}$  (IV) и р-ция обмена с KJ в безводн. ацетоне при различных т-рах. Авторы полагают, что сольволиз идет по механизму

$S_N1$ , а р-ция обмена по механизму  $S_N2$ . На основании опытных данных рассчитаны константы скорости р-ции,  $E_{\text{акт}}$  (ккал) и  $\lg A$  (первая и вторая цифры в скобках) для сольволиза I в III (21,58, 12,25), I в IV (15,23, 8,98), II в III (20,60, 7,36), II в IV (25,90, 11,33) и для р-ций обмена I (17,08, 10,05) и II (18,54, 10,93). Сравнение этих данных с ранее полученным (см. сообщение V, РЖХим, 1957, 40667) показывает, что  $\beta$ -фенильная группа значительно повышает реакционную способность I в р-циях типа  $S_N1$ . Это можно объяснить поляризующим влиянием фенильной группы через двойную связь при диссоциации хлоридов. Передача влияния через тройную связь оказывается незначительной.

А. Савицкий  
60820. Гибридизация и реакционная способность.

VII. Щелочной гидролиз изопропилакрилата и изопропилпропиолата. Вермейлен, Фиренс (Hybridation et réactivité. VII. Hydrolyse alcaline de l'acrylate et du propiolate d'isopropyle. Vermeulen A., m-lle, Fierens P. J. C.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, 43, № 7, 487—493 (франц.; рез. англ.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1957, 11234) изучен щел. гидролиз изопропилакрилата (I) и изопропилпропиолата (II) в 70%-ном ацетоне при одинаковых начальных конц-ях реагентов (0,05 моль/л). Р-ция имеет второй порядок и протекает, вероятно, по механизму  $S_N2$ . Ниже приведены реагент, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $E$  в ккал/моль и  $\lg A$ : I, 39/30, 1,4071, 19,3, 11,7; II, 102—102,5/760, 1,4016, 14,4, 9,8. Наблюдаемая скорость гидролиза I значительно меньше скорости гидролиза II. Это согласуется с ранее высказанным предположением (РЖХим, 1957, 40667) о том, что определяющим фактором р-ции является часть элементарного акта, отвечающая образованию новых связей. Стерич. затруднения могут оказывать влияние на скорость гидролиза I.

А. Савицкий  
60821. Реакционная способность ароматических соединений в реакции с дифенилпикрилгидразином. Ватанабэ, Киодо (Watanabe Hiromichi, Kiado Kunizo), Kotō karaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 11, 1476—1479 (японск.)

Изучена кинетика р-ции 1,1-дифенил-2-пикрилгидразина (I) с рядом фенолов (фенол,  $o$ -,  $m$ - и  $p$ -крезолы,  $o$ - и  $p$ -хлорфенолы,  $o$ -,  $m$ - и  $p$ -оксибензойные к-ты,  $o$ -нитрофенол, 2,4-динитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол, 2-нитро-4-хлорфенол,  $p$ -фенилфенол,  $p$ -трет-бутилфенол, анизол,  $p$ , $p'$ -диоксидифенилметан, 2,4-диоксидбензофенон, 2-окси-5-хлорбензофенон,  $p$ -трет-бутилфенилсалицилат, дисалицилат гидрохинона, 1,4-дифенилдиоксидбензол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, гваякол, монометилловый эфир гидрохинона, монобензиловый эфир гидрохинона,  $p$ -трет-бутилпирокатехин, 2,5-ди-трет-бутилгидрохинон, 4,4'-диоксидифенил,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы, 1,5-диоксинафталин), анилинов (анилин,  $o$ - и  $p$ -толуидины,  $\alpha$ -нафталин, дифениламин,  $N,N$ -диметиланилин), сернистых соединений (тиофенол, тиосалициловая к-та, тиомочевина, меркаптобензотриазол) и некоторыми другими соединениями ( $p$ -бензохинон, антрон, ксантон, пиридин, мочевины, триэтилоламин, мирцен). На основании полученных данных предложена схема р-ции ароматич. соединений с I:  $ArXH + I \xrightarrow{k_1} ArX' + \text{дифенилпикрилгидразин}; ArX' + I \xrightarrow{k_2} ArX'' + \text{дифенилпикрилгидразин}$ . По реакционной способности соединения располагаются в ряд  $ArSH > ArNH_2 > ArOH$ . В зависимости от природы и положения заместителя замещ. фенолы располагаются по реакционной способности в ряд:  $o\text{-OH} > p\text{-OH} > o\text{-OCH}_3 > o\text{-OCH}_3 > m\text{-OH} > o\text{-CH}_3 > m\text{-CH}_3 > p\text{-CH}_3 > n\text{-C}_6\text{H}_5 > p\text{-трет-C}_6\text{H}_5 > o\text{-Cl} > n\text{-Cl} > n\text{-COOH} > H > o\text{-NO}_2 > o\text{-COOH}$ ;

нафтолы в ряд  $\alpha > \beta$ , анилины в ряд  $n\text{-CH}_3 > o\text{-CH}_3 > H$ , однако  $-\text{NH}_2 > =\text{NH} > \equiv\text{N}$ .

Л. Яновская  
60822. Реакция замещения галоида в галоалкенинах на ион йода. Рассмотрение реакционной способности и механизма. Миллер, Йонан (The displacement reaction of haloalkenes with iodide ion. A survey of reactivity and mechanism. Miller Sidney I., Yonan Peter K.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5931—5937 (англ.)

Изучена степень обмена Br и F на J при действии NaJ при 148 и 200° в следующих в-вах:  $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHBr}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CBr}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CHCH}_3$ ,  $\text{CHBr}=\text{CHBr}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHBr}$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{CH}=\text{CHBr}$ ,  $\text{CHF}_2\text{CCl}=\text{CCl}$ ,  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClCF}_3$ ,  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ , *цис*- и *транс*- $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHBr}$  (I). Степень обмена определялась амперометрич. титрованием. Подробно изучена кинетика обмена I с J- в моно- $n$ -бутиловом эфире диэтиленгликоля. Константа равновесия обмена (K) для *цис*-I равна  $2,8 \pm 0,2$  (174°),  $3,4 \pm 0,3$  (196°); для *транс*-I равна  $3,1 \pm 0,3$  (196°),  $4,2 \pm 0,5$  (222°). Константа скорости ( $k \cdot 10^4$ ) для *цис*-I равна  $1,04 \pm 0,05$  (174°),  $3,83 \pm 0,19$  (196°); для *транс*-I равна  $2,58 \pm 0,09$  (196°),  $1,33 \pm 0,9$  (222°).  $\Delta H_{\text{акт}}$  для *цис*-I  $23,9 \pm 1,3$ , для *транс*-I  $27,9 \pm 1,3$  ккал/моль;  $\Delta S_{\text{акт}}$  для *цис*-I  $24 \pm 5$ , для *транс*-I  $16 \pm 5$  ккал/моль град. Показано, что механизм замещения брома на йод в *цис*- и *транс*-I при действии J- должен удовлетворять следующим условиям: 1) по крайней мере в начальной стадии р-ция должна протекать с сохранением конфигурации; 2) в равновесии должны присутствовать все четыре геометрич. изомера *цис*-I и *транс*-I, *цис*- и *транс*- $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}$  (II); 3) скорость образования *транс*-I и *транс*-II из *цис*-I должна быть та же, что *цис*-I и II из *транс*-I. Для объяснения этих данных предложена схема с промежуточным образованием карбаниона типа  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}^-\text{H}-\text{CHBrJ}$ : *цис*-изомер  $\rightleftharpoons$  «*цис*»-карбанион  $\rightleftharpoons$  «*транс*»-карбанион  $\rightleftharpoons$  *транс*-изомер. Возможность таких превращений обусловлена близостью энергетич. барьеров вращения вокруг связи  $>\text{C}-\text{C}<$  в карбанионе ( $3-5$  ккал/моль) и таковых для обмена местами групп  $\text{yC}$  (меньше 7 ккал/моль). Авторы отмечают, что в некоторых случаях р-ций обмена в отдельных р-рителях и при недостаточной чистоте производных этилена может произойти взрыв.

А. Грив  
60823. Реакции анионоидного замещения тропонидных соединений. Китахара (On the anionoid substitution reactions of tropionoid compounds. Kitahara Yoshio), Sci. Repts Tohoku Univ., 1956, Ser. I, 39, № 4, 250—257 (англ.)

Обзор по механизму р-ций анионоидного замещения тропонидных соединений. Библ. 27 назв.

И. Ц.  
60824. Дейтерирование акрилонитрила. Кокберн, Хабл (Deuteration of acrylonitrile. Cockburn W. F., Hubley C. E.), Appl. Spectroscopy, 1957, 11, № 4, 188—189 (англ.)

При дейтерировании  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  обменной р-цией с  $\text{D}_2\text{O}$  (РЖХим, 1957, 68931) найдена линейная зависимость между значениями поглощения для полосы  $1165 \text{ см}^{-1}$  и степенью обмена (СОБ), определенной масс-спектрометрически. Выход  $\text{CH}_2=\text{CDCN}$  (I) ( $n_D^{25}$  1,3877) уменьшается с 78 до 12% при увеличении времени р-ции от 1 часа до 19 час. Оптимальное время р-ции 5—7 час. (выход I 60%, СОБ 77%). При двукратной обработке по 5 час. СОБ равна 96,2%; при четырехкратной по 6 час. СОБ 98,2%, в этом случае выделено также 0,4%  $\text{CHD}=\text{CDCN}$ . Приведены кривые ИК-спектров  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  и I.

И. Цветкова  
60825. Изотопный обмен некоторых ртутьорганических солей с металлической ртутью, меченной  $\text{Hg}^{200}$ . Реутов О. А., У Ян-цей, Докл. АН СССР, 1957, 117, № 6, 1003—1006

$\alpha$ -Меркур-  
вия реак-  
 $\neq \text{RHg}^{200}\text{X} +$   
ся в ряду  
эфир  $\alpha$ -бр-  
вый эфир  
> 3-бромм-  
фора. 4-хл-  
и  $n$ -бутилм-  
ного обмен  
40 час. Авт-  
литич. мех-  
ски незави-  
изотопного  
виях и с  
С, связанн-  
р-ции обме-  
оксидирова-  
при 23°, ко-  
избытке Н.

60826. О  
стибанин-  
О. А., Пт  
Т. А., Н  
технол.,  
Реакция  
 $\text{Ar}_2\text{Sb} + \text{Sh}$   
условиях.  
нилстибани-  
5 час. При  
0,04  $g$ -атом  
чены несо-  
пало при  
величины  
предварите-  
гирует с I

60827. П  
золов. У  
geschwin  
Huisg  
531—537

В прод-  
ния арила  
общение I  
деления в  
 $\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$   
 $\text{CH}_3\text{OH}$  пр-  
ром I. I  
кол-во пе-  
которого  
затем при-  
соответст-  
распада ш-  
(АП). Во  
подчинае-  
дующие  
 $N_2$  втор (в  
р-ции в  
приведен  
 $n\text{-(CH}_3)_2\text{N}$   
12,1. 22;  
 $n\text{-CH}_3$ , 5,6;  
 $n\text{-(CH}_3)_2\text{N}$   
 $o\text{-Cl}$ , 86, 1  
данных с  
Хамметта  
из IV, V  
зависим-  
даннем м



а-Меркурированные оксосоединения в мягких условиях реагируют с  $\text{Hg}^{203}$  по схеме:  $\text{RHgX} + \text{Hg}^{203} \rightleftharpoons \text{RHg}^{203}\text{X} + \text{Hg}$ . Реакционная способность уменьшается в ряду: а-броммеркурциклогексанон > этиловый эфир а-броммеркурфенилуксусной к-ты > l-ментиловый эфир а-броммеркурфенилуксусной к-ты (I) > 3-броммеркур-3-бензилкамфора > 3-броммеркуркамфора. 4-хлормеркуркамфенилон, 2-броммеркуркамфан и n-бутилмеркурбромид не вступают в р-цию изотопного обмена даже при нагревании до 100° в течение 40 час. Авторы считают, что р-ция проходит по гомолитич. механизму, но не через образование кинетически независимых свободных радикалов, так как р-ция изотопного обмена протекает в очень мягких условиях и с сохранением стереохимич. конфигурации у С, связанного с Hg, что подтверждено на примере р-ции обмена диастереомерных I и *цис*- и *транс*-2-метоксициклогексилмеркурхлоридов. Опыты проводились при 23°, конц-ии  $\text{RHgX}$  0,015 моля/л, 66—132-кратном избытке  $\text{Hg}^{203}$ , в р-тителе (абс. бзл. или диоксан).

З. Парнес

60826. О реакции изотопного обмена между триарилстибины и радиоактивной сурьмой  $\text{Sb}^{124}$ . Реутов О. А., Птицына О. А., Карпов Т. П., Смолина Т. А., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 115—116

Реакция изотопного обмена триарилстибинов с  $\text{Sb}^{124}$ :  $\text{Ar}_3\text{Sb} + \text{Sb}^{124} \rightleftharpoons \text{ArSb}^{124} + \text{Sb}$ , протекает в жестких условиях. При кипячении тетралинового р-ра трифенилстибина с  $\text{Sb}^{124}$  при 207° обмен прошел на 17% за 5 час. При р-ции 0,007 моля три-*n*-толилстибина (I) и 0,04 г атома  $\text{Sb}^{124}$  в 100 мл керосина (190—200°) получены несовпадающие результаты (равновесие наступало при 15—80% обмена), что объясняется влиянием величины поверхности  $\text{Sb}^{124}$  на скорость обмена.  $\text{Sb}^{124}$ , предварительно нагретая в токе  $\text{H}_2$  при 450—500°, реагирует с I за 80—100 час. (15—16% обмена).

И. Цветкова

60827. Пентазолы. II. Скорость распада арилпентазолов. Уги, Хейсен (Pentazole. II. Die Zerfallsgeschwindigkeit der Aryl-pentazole. Ugi Ivar, Huisgen Rolf), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 531—537 (нем.)

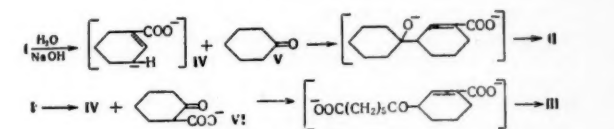
В продолжение исследования механизма образования арилизидов из солей диазония и  $\text{LiN}_3$  (I) (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 36072) изучена кинетика выделения вторичного азота ( $\text{N}_2$ втор) при действии I на  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$  (II) и 2,4,6-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}$  (III). Р-р II в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при 0° или т-ре —58° сливали с метанольным р-ром I. По методике, описанной ранее, определяли кол-во первичного азота ( $\text{N}_2$ перв), скорость выделения которого слишком велика для изучения кинетики, а затем при 0° определяли скорость выделения  $\text{N}_2$ втор, соответствующую согласно прежним данным скорости распада промежуточно образующихся арилпентазолов (АП). Во всех случаях кинетика выделения  $\text{N}_2$ втор, подчиняется ур-нию первого порядка. Найденны следующие величины констант скорости выделения  $\text{N}_2$ втор (в сек.<sup>-1</sup>) и из отношения  $\text{N}_2$ перв/ $\text{N}_2$ втор доли р-ции в %, идущей через образование АП (для II приведены значения X): H, 8,4, 24; n-NO<sub>2</sub>, 59, 14; n-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N+H, 51, —; m-NO<sub>2</sub>, 36, 18; m-Cl, 23, 23; n-Cl, 12,4, 22; m-CH<sub>3</sub>, 7,6, 28; m-OH, 7,1, 33; β-нафтил, 6,1, 37; n-CH<sub>3</sub>, 5,6, 35; n-OH (IV), 3,2, 34; n-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O (V), 3,0, 35; n-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N (VI), 1,67, 46; n-O-, 0,91, —; o-NO<sub>2</sub>, 92, 4; o-Cl, 86, 11; o-CH<sub>3</sub>, 31, 25; для III, 23, 7. Из полученных данных следует, что распад АП подчиняется ур-нию Хамметта с ρ + 1,01, за исключением АП, полученных из IV, V и VI, для которых величины σ несколько занижены. Это отклонение авторы объясняют преобладанием мезомерного эффекта заместителей в IV, V и

VI над индуктивным эффектом. Из приведенных данных видно, что электроноакцепторные заместители в пара- и мета-положениях уменьшают устойчивость АП, а электронодонорные увеличивают ее, что, по мнению авторов, связано с усилением или ослаблением сопряжения свободной электронной пары на N<sub>1</sub> АП с бензольным кольцом. Заместители в орто-положении независимо от их характера ускоряют разложение АП. Этот орто-эффект, возможно, связан с нарушением копланарности АП. Полученные данные не позволяют решить вопрос о том, распадаются ли АП непосредственно или через образование линейных арилдиазоазидов.

А. Рекашева

60828. Побочные продукты щелочного расщепления 3-циклогексен-1-карбонитрила при получении пимелиновой кислоты. Линн, Ньютон (By-products from the alkaline cleavage of 3-cyclohexen-1-carbonitrile to pimelic acid. Lynn J. W., Newton L. W.), Chemistry and Industry, 1958, № 6, 159—160 (англ.)

Два кислых побочных продукта, выделенные при получении пимелиновой к-ты щел. расщеплением при



образования, включающий промежуточные продукты (IV), (V), (VI), из которых V изолирован. Учитывая условия р-ции (нагревание в Ni-автоклаве под высоким давлением водорода), следует принимать во внимание не только ее хим., но и каталитич. механизм. Среди газобразных побочных продуктов найдены  $\text{H}_2$  (97—98%),  $\text{CH}_4$  (0,3%),  $\text{C}_2\text{H}_6$  (0,8%),  $\text{C}_3\text{H}_8$  (0,3%),  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (0,2%), а также циклогексен (0,7%). Гидрированием III на PtO<sub>2</sub> получена 3-(6'-карбоксигексил)-циклогексанкарбоновая-1 к-та, т. пл. 99—101° (из бзл.-петр. эф.). Приведены ИК-спектры II и III.

А. Курсанова

60829. Кинетика разложения гидроокиси 2,3,5-трифенил-(2Н)-тетразолия. Уэйнер (The decomposition kinetics of 2,3,5-triphenyl-(2H)-tetrazolium hydroxide. Weiner Samuel), Trans. Wisconsin in Acad. Sci., Arts and Letters, 1957, 46, 295—298 (англ.)

Реакция между гидроокисью 2,3,5-трифенил-(2Н)-тетразолия ( $\text{Tz}^+\text{OH}^-$ ) и  $\text{NaOH}$  в воде при 65,7° идет стехиометрически:  $\text{Tz}^+ + \text{OH}^-$ ; кинетически по первому порядку относительно  $\text{Tz}^+$  и по второму порядку относительно  $\text{OH}^-$ . Константа скорости равна 7,15—7,9 л<sup>2</sup> моль<sup>-2</sup> сек<sup>-1</sup>. Из продуктов идентифицирован только трифенилформазан (I). Разложение  $\text{Tz}^+$ , вероятно, протекает через образование  $\text{Tz}^+(\text{OH})_2^-$ , необратимый распад которого с потерей одного  $\text{OH}^-$  является стадией, определяющей скорость р-ции. Ур-ние, составленное при допущении равновесия между этим тройным ионом и свободными  $\text{Tz}^+$  и  $\text{OH}^-$ , соответствует наблюдаемому порядку по  $\text{Tz}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Наблюдаемая константа скорости является произведением константы равновесия образования тройного иона и константы скорости распада этого иона. I не является основным продуктом и получается в результате одной из консективных или побочных р-ций.

В. Антоновский

60830. Разложение нитрозаминов и нитраминнов в протонных растворителях. I. Разложение циклотриметилтринитроамина концентрированной серной кислотой. Шимечек Я., Collect. Czechosl.

chem. commun., 1958, 23, № 3, 485—489 (русск.; рез. нем.)

См. РЖХим, 1958, 42585.

**60831. Факторы, определяющие направление алкилирования фенолятов щелочных металлов галоидными бензилами и аллилами.** Кэртин, Кроуфорд, Вильгельм (Factors controlling position of alkylation of alkali metal salts of phenols, benzyl and allyl halides. Curtin David Y., Crawford Robert J., Wilhelm Max), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1391—1397 (англ.).

Изучено алкилирование 2,6-диметилфенола (I), 2,4,6-триметилфенола (II) и 4-бром-2,6-диметилфенола (III) (в виде их фенолятов) с помощью  $C_6H_5CH_2Cl$  (IV),  $C_6H_5CH_2Br$  (V),  $C_6H_5CH_2I$  (VI) и  $CH_3CH_2CH_2Br$  (VII), приводящее обычно к смеси алкилфенолов и эфиров замещ. фенола (ЭФ) и замещ. 6-алкилциклогексадиен-2,4-она (АД). Исследованием зависимости соотношения образующихся АД и ЭФ от исходных в-в и условий р-ции, выполненным в основном на примере I, установлено следующее: а) с возрастанием поляризации р-рителя, в котором проводится р-ция, отношение АД:ЭФ уменьшается; б) с возрастанием кислотности фенола в ряду II (2,7), I (1,0), III (0,3) значение АД:ЭФ (указано в скобках) снижается; в) реакционная способность фенолятов I в ряду Li, Na, K возрастает, что подтверждается увеличением выхода продукта алкилирования; соотношение АД:ЭФ при этом снижается, что, по-видимому, связано с возрастающей степенью диссоциации в этом ряду; г) присутствие  $(C_6H_5)_4NBr$  (VIII) повышает скорость алкилирования Na-фенолята I и снижает АД:ЭФ за счет увеличения кол-ва ЭФ; VIII оказывает очень малое влияние на образование АД; д) при повышении конц-ии Na-фенолята I значение АД:ЭФ увеличивается, что связано со снижением его степени диссоциации и повышением кол-ва недиссоциированной Na-соли I, наличие которой способствует С-алкилированию (Ingold C. K., Ann. Repts., 1926, 142); е) выходы продуктов р-ции возрастают в ряду хлор-, бром-, йодалкилы, но АД:ЭФ остается неизменным; при алкилировании Na-фенолята I с помощью  $C_6H_5CH_2I$  и  $CH_3CH_2CH_2I$  значение АД:ЭФ ниже, чем при алкилировании с помощью IV—VII; ж) АД:ЭФ возрастает при проведении р-ции в присутствии влаги. Взаимодействие 0,40 M p-ра Na-фенолята I с IV—VII проводилось 44—48 час. при 17—20°. В смеси спектроскопически определяли 2,6-диметил-6-аллилциклогексадиен-2,4-он и 2,6-диметилфенилаллиловый эфир (IX) или же 2,6-диметил-6-бензилциклогексадиен-2,4-он (X) (образуется наряду с димером X с т. пл. 172°) и 2,6-диметилфенилбензиловый эфир (XI). Пересчитываются р-ритель, галоидпроизводное, выход АД в %, соотношение АД:ЭФ:эфир (пересчитан над  $LiAlH_4$ ), VII, 7,5, 0,29; тот же р-ритель, IV, 1, 0,36; тот же р-ритель, V, 8, 0,36; эфир (неочищ.), VII, 28, 1,0; эфир и 0,044 моля воды, VII, 15, 0,51; тот же р-ритель, IV, 4, 1; тот же р-ритель (20°, 21 час), V, 21, 0,57; насыщ. p-р VIII в эфире, VII, 9,2, 0,12; диоксан (40°, 21 час.), IV, 1, 0,03;  $C_6H_5CH_3$  (40°, 21 час), IV, 25, 4,2;  $C_6H_5CH_3$  (65°, 21 час), IV, 71, 4,4;  $C_6H_5CH_3$  и 0,49 моля тетрагидрофурана (ТГФ), IV (40°, 21 час), 3, 3; тот же р-ритель (65°, 21 час), IV, 49, 2,7;  $C_6H_6$ , VII, 40, 12;  $(iso-C_3H_7)_2O$  (40°, 21 час), IV, 27, 1,8; ТГФ, IV, 0,5, 0,01; ТГФ, VI, 0 (выход X 43%), 0; ТГФ и 0,05 моля NaI, VI, 0 (выход X 51%), 0; спирт, VII, 1,7, 0,16; спирт, VI (20°, 8 час.), 7, 0,09; насыщ. спирт. p-р NaI, VI (20°, 8 час.), 10, 0,18. Кипячением Na-фенолята I с VII в abs. спирте получен IX, выход 53%, т. кип. 45—46°/0,2 мм,  $n_D^{25}$  1,5051. Аналогично из Li-фенолятов II и III получены 2,4,6-триметилфенилаллиловый эфир (XII) и 4-бром-2,6-диметилфенилаллиловый эфир (XIII), выход 40%, т. кип. 83°/0,50 мм,  $n_D^{25}$  1,5408. При

взаимодействии Na-фенолята I (из 3,05 г I) с IV (48,44 часа) в ТГФ образуется 1,7 г XI, т. кип. 115—116°/0,3 мм. Из Na-фенолята III и VII получен 2,4,6-триметил-6-аллилциклогексадиен-2,4-он (XIV),  $n_D^{25}$  1,5050. Приведены УФ- и ИК-спектры димера X и XIV, ИК-спектры XI—XIII, УФ-спектры I, X и Na-фенолята I.

В. Дашукин

**60832. Основность некоторых нитрированных аминов.** Солоуэй, Липшиц (Basicity of some nitrated amines. Soloway Saul, Lipschitz Abraham), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 613—615 (англ.).

Для оценки величины индуктивного эффекта в нитрированных аминах (НА), который по литературным данным (Davidson D., J. Chem. Educ., 1942, 19, 221) очень велик, определены при 29° константы диссоциации  $K_a$  цианамидов, диэтилцианамидов (I), 2-амино-2-цианпропана,  $\beta,\beta'$ -дициандиэтиламина (II), триэтилдиметиламиноуксусной к-ты, диэтиламиноуксусной к-ты,  $\alpha$ -аминоизомасляной к-ты,  $\beta$ -аминопропионовой к-ты,  $\beta$ -изопропиламинопропионовой к-ты,  $\beta$ -диметиламинопропионовой к-ты,  $\beta$ -диэтиламинопропионовой к-ты. Замещение водорода при азоте,  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродах на CN-группу увеличивает  $pK_a$  на 9,0, 5,6 и 3,1 соответственно. Сравнение с литературными данными показывает, что  $pK_a$  моноалкилцианамидов равны  $pK_a$  I. НА с разветвленной и прямой алкильной цепью имеют одни и те же величины  $pK_a$ . Авторы используют представления о взаимосвязи термодинамич. и электростатич. свойств молекул (Wheland G. W., Advanced Organic Chemistry, John Wiley, N. Y., 1949) для вычисления разности свободных энергий ионизации двух родственных соединений, при этом  $F = -RT \ln K$ ,  $\Delta F^0 = \Delta F^0 = \lambda$ . Независимо от положения CN-группы (при N,  $\alpha$ -C,  $\beta$ -C) отношение пары  $\lambda$  равно 1,8. Индуктивный эффект в триэтиламин, II и I является аддитивной величиной. Таким образом, передача электростатич. эффекта является свойством простых связей и не зависит от природы взаимодействующих групп.

В. Якерсон

**60833. О взаимодействии удаленных друг от друга атомных группировок через систему двух бензольных ядер, связанных мостиковым звеном.** Литвиненко Л. М., Ченко Р. С., Цукерман С. В. Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 946—949

Изучена кинетика ацилирования нитро- и аминопроизводных дифенилоксида и дифенилсульфида  $n$ -нитробензоилхлоридом в бензольном p-ре. Приведены  $E$ -энергия активации  $E \cdot 10^{-2}$  (кал/моль), энтропия активации  $\Delta S$  (кал/град·моль), фактор частоты  $PZ \cdot 10^4$ , фактор передачи электронного влияния  $f_{25}$  [отношение констант скоростей ацилирования (CA) амина  $6n$   $NO_2$ -группы и амина с  $NO_2$ -группой в 4'-положении]:  $C_6H_5C_6H_4NH_2$  (I), 56, 42,8, 7,1,—;  $n-NO_2C_6H_4C_6H_4NH_2$  (II), 65, 44,7, 2,9,  $f_{I/II}$  10,6;  $C_6H_5OC_6H_4NH_2$  (III), 55,4, 41,5, 14,9,—;  $n-NO_2C_6H_4OC_6H_4NH_2$  (IV), 75, 39,9, 3,4,  $f_{III/IV}$  12,1;  $C_6H_5SC_6H_4NH_2$  (V), 7,0, 41,2, 17,—;  $n-NO_2C_6H_4SC_6H_4NH_2$  (VI), 97, 38,5, 63,  $f_{V/VI}$  23,4. Группа  $C_6H_5O$  обладает электронодонорным действием. CA при переходе от I к III увеличивается вдвое. Группа  $C_6H_5S$  электроноакцепторна: CA V в ~5 раз меньше CA I. Сравнение  $f_{25}$  ( $f_{V/VI} > f_{III/IV} > f_{I/II}$ ) показывает, что атомы O и S, пространственно раздвинуты бензольные ядра, все же не ослабляют передачу электронных влияний.

И. Цветков

**60834. Механизм расширения циклов путем ретропинаколиновой перегруппировки.** 1. Скорость антолиза некоторых втор-алкилметилных и циклоалкилметилных эфиров  $n$ -бромбензолсульфоновой кислоты. Фелкин, Ле-Ни (Mécanisme des extensions de cycles par transposition rétropinacolibique. 1. Vitesse d'acétolyse de certains  $p$ -bromobenzènesulfonates de

ates de Felkin chim. Fra

Для пров

пинаколино

миграция

низму не

уже доказа

чае более

рость ацето

где R = (C

(II) и ци

в  $CH_3COOH$

бавкой 0,05

рости перв

в 6, и на 2

эффект).

$k = 8,4 \cdot 10^{-4}$

скорости с

при 90° в

низме. Для

—7,6 кал/г

стант скор

от р-рителя

ты поляри

ний, за ис

прямой. Ал

различия

зультатом

Получены

лиз III пр

лая разнос

лым выпир

ного коль

та связано

шем энерг

для того,

вать с нук

С-атом, пр

I—IV полу

рида на со

дина. Данн

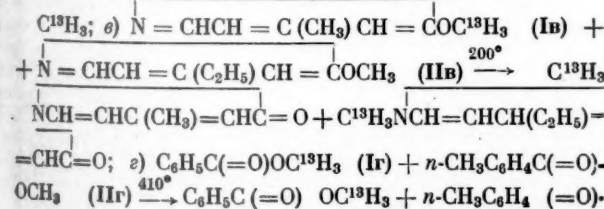


nates de sec-alcoylméthyle et de cycloalcoylméthyle. Felkin Hugh, Le Ny Geneviève), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1169—1177 (франц.)

Для проверки предположения о том, что при ретро-пикальной перегруппировке циклич. производных миграция звена происходит по согласованному механизму не только в случае малых ( $C_3$ ,  $C_4$ ) циклов, что уже доказано ранее (РЖХим, 1957, 4222), но и в случае более крупных циклов ( $C_5$ ,  $C_6$ ), определена скорость ацетоллиза  $n$ -бромсульфонатов  $n$ -BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OSO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R, где R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH (I), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH (II), циклопентил (III) и циклогексил (IV), в чистой CH<sub>3</sub>COOH (A), в CH<sub>3</sub>COOH + 0,16 моля/л (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (B) и в B с добавкой 0,05 M CH<sub>3</sub>COOK (B'). Значения констант скорости первого порядка  $k$  несколько выше в A, чем в B, и на 20—30% выше в среде B, чем в B' (солевой эффект). Скорость наиболее быстрой р-ции (III,  $k = 8,4 \cdot 10^{-6}$  сек<sup>-1</sup> при 75° в A) мало отличается от скорости самой медленной (IV,  $k = 1,25 \cdot 10^{-6}$  сек<sup>-1</sup> при 90° в A), что затрудняет суждение об их механизме. Для I в среде A  $\Delta H_{\text{акт}} 27,6$  ккал и  $\Delta S_{\text{акт}} -7,6$  кал/град при 80°. Относительные значения констант скорости ацетоллиза  $k_r = k_n/k_i$  почти не зависят от р-рителя (A, B или B'). Зависимость  $\lg k_r$  от константы полярности Тафта  $\sigma^*_R$  для исследованных соединений, за исключением III, приблизительно выражается прямой. Анализируя эти отношения, авторы считают различия в относительных скоростях этих р-ций результатом действия полярного, а не стерич. фактора. Полученные кинетич. данные доказывают, что ацетоллиз III протекает по согласованному механизму. Малая разность скоростей р-ций III и I объясняется малым выигрышем энергии при расширении пятичленного кольца. Согласие данных для IV с ур-нием Тафта связано, по-видимому, со слишком малым выигрышем энергии при расширении шестичленного кольца для того, чтобы перегруппировка могла конкурировать с нуклеофильной атакой р-рителя на вневцикл. С-атом, приводящей к ацетату циклогексилметила. I—IV получены при действии  $n$ -бромбензолсульфохлорида на соответствующие спирты в присутствии пиридина. Даны в-во, выход в % (из гексана при т-ре -40°) и т. пл. в °C: I, 74, 26,5—27 и 31—32,5 (диморфизм?); II, 39, 4,5—5, ( $n^{25}D$  1,5262); III, 63, 49,5—50; IV, 68, 42,5—43. Г. Пек

60835. 1,3-перегруппировки. V. Межмолекулярная природа некоторых 1,3-перегруппировок. Уайбергер, Шрайн, Кинтнер (1,3-shifts. V. The intermolecular nature of some 1,3-shifts. Wiberg Kenneth B., Shryne Thomas M., Kintner R. Roy), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3160—3164 (англ.)

Механизм термич. перегруппировки (ТП) замещ.  $\alpha$ -метоксипиридинов (р-ция а), метил-N-фенилформимидатов (б),  $\alpha$ -метоксипиридинов (в) исследован путем проведения р-ции в смесях соответствующих  $n$ -этильных и  $n$ -метильных производных, причем в последних эфирная CH<sub>3</sub>-группа мечена C<sup>13</sup>. а)  $n$ -CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(=CH<sub>2</sub>)OC<sup>13</sup>H<sub>3</sub> (Ia) +  $n$ -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(=CH<sub>2</sub>)OCH<sub>3</sub> (IIa)  $\xrightarrow{250^\circ}$   $n$ -CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCH<sub>2</sub>-C<sup>13</sup>H<sub>3</sub> +  $n$ -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCH<sub>2</sub>C<sup>13</sup>H<sub>3</sub>; б)  $n$ -CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N = CHOC<sup>13</sup>H<sub>3</sub> (Iб) +  $n$ -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N = CHOC<sup>13</sup>H<sub>3</sub> (IIб)  $\xrightarrow{300^\circ}$   $n$ -CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH=O)C<sup>13</sup>H<sub>3</sub> +  $n$ -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH=O)-



OC<sup>13</sup>H<sub>3</sub>. Аналогично исследована ТП Iг путем проведения р-ции в смеси меченного C<sup>13</sup> Iг и IIг. Масс-спектрометрич. анализ продуктов ТП показал, что во всех случаях C<sup>13</sup> распределяется поровну между обоими компонентами смесей. Это свидетельствует о межмолекулярном характере исследованных ТП. Для (а), (б) и (г) авторы предполагают цепной радикальный механизм. Возможно, что первой стадией ТП является аутоокисление исходных соединений с образованием перекисей и распад последних на радикалы, инициирующие цепной процесс. На основании стереохим. и изотопных данных для (а) предложена схема механизма ТП: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(OCN<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(OCN<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>+CH<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>+CH<sub>3</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(=O)CHCH<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(OCN<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(=O)-CHCH<sub>3</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(=O)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C(=O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>+CH<sub>3</sub>. В р-ции (б) выход продуктов ТП мал (40%), основной побочный продукт N,N'-дифенилформамидин. Выход продуктов р-ции (г) почти количественный; перекиси катализируют р-цию. Имеющиеся эксперим. данные недостаточны для построения схем этих р-ций. Механизм р-ции (г), вероятно, отличается от механизмов (а), (б) и (в). Р-ция идет при более высокой т-ре и не сопровождается выделением газообразных продуктов (CH<sub>4</sub>). Так как образование ионов при (г) мало, вероятно, авторы предполагают, что ТП идет через циклич. переходный 8-членный комплекс. C<sup>13</sup>H<sub>3</sub>ОН получен действием LiAlH<sub>4</sub> на C<sup>13</sup>O<sub>2</sub>; выход 85%. Ia получен действием смеси HgO (0,016 моля), C<sup>13</sup>H<sub>3</sub>ОН (0,031 моля) и J<sub>2</sub> (0,062 г-атома) на  $n$ -метилстирол на холоду, выход 46%, т. кип. 93—94°/10 мм,  $n^{25}D$  1,5370. Аналогично из  $n$ -этилстирола получен IIa, выход 51%, т. кип. 110°/12 мм,  $n^{25}D$  1,5334,  $d^{25}$  0,965. Iб синтезирован по методу, описанному ранее (Fargow M. D., Ingold C. K., J. Chem. Soc., 1924, 125, 2543), в котором CH<sub>3</sub>J был заменен C<sup>13</sup>H<sub>3</sub>J. Нагреванием HCOON и  $n$ -этиланилина получен  $n$ -этилформинилид (выход 96%, т. кип. 132—134°/0,8 мм, т. пл. 42,5—44,2°), который действием AgNO<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa переведен в Ag-соль. Действием на нее CH<sub>3</sub>J получен Iб, выход 56%, т. кип. 106°/13 мм,  $n^{25}D$  1,5288. IIв получен по схеме: 4-этилпиридин → 2-амино-4-этилпиридин → 2-бром-4-этилпиридин → IIв; выход 75%, т. кип. 66—67°/9,5 мм,  $n^{25}D$  1,4970,  $d^{25}$  1,001. Аналогично из 2-амино-4-метилпиридина получен Iв, выход 65%, т. кип. 67°/21 мм,  $n^{25}D$  1,5021. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 61393. А. Рекашева

60836. Синтез цианистоводородной кислоты. Часть 15.

Изучение механизма реакции с помощью радиоактивного углерода. Хориути, Танака (Synthesis of prussic acid. Part 15. Study of reaction mechanism by means of radioactive carbon. Horiuti Juro, Tanaka Kazunori), Хоккайдо дайгаку сёккубай кэнкюдзё кйё, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1957, 4, № 3, 165—176 (англ.)

С помощью C<sup>14</sup> исследован механизм синтеза HCN из CO и NH<sub>3</sub> на торированном сернокислотном катализаторе (3% ThO<sub>2</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при 650° и давл. 623—725 мм Hg в циркуляционном приборе. В равновесную смесь CO, NH<sub>3</sub>, HCN и H<sub>2</sub> добавлялся C<sup>14</sup>O<sub>2</sub> и после 11—14 мин. циркуляции смеси над катализатором определялось распределение C<sup>14</sup> между компонентами реакционной смеси. Найдено, что C<sup>14</sup> внедряется в HCN значительно быстрее, чем в CO. Это отвергает предложенный авторами ранее механизм, согласно которому скорость процесса 2CO + NH<sub>3</sub> → HCN + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> определяется первой из его двух стадий: 1) CO + NH<sub>3</sub> → HCN + H<sub>2</sub>O (медленно), 2) CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> (быстро), и согласуется с двумя равновероятными объяснениями: или стадии 1 и 2 неверны и р-ция идет через стадии 3, 4 и 5, 3) CO + NH<sub>3</sub> → HCONH<sub>2</sub> (определяет скорость), 4) CO + HCONH<sub>2</sub> →

→ C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NH + H<sub>2</sub>, 5) C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NH → HCN + CO<sub>2</sub>, или внедрение C<sup>14</sup> в HCN и CO происходит независимо от самой р-ции и тогда стадии 1 и 2 можно не исключать. Контрольными опытами показано, что C<sup>14</sup> не внедряется в HCN и CO в отсутствие катализатора, т. е. р-ция не идет через стадии 1 и 2. Часть 14 см. РЖХим, 1958, 47327.

Н. Высоцкая  
60837. Изучение реакции сульфирования. XLVI. Равновесие между толуолтрисульфокислотой и ее хлорангидридом. Спрысков А. А., Кузьмина Ю. Л., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 184—187

Описана равновесная система (80°, 10 час.) 2,4,6-толуолтрисульфокислоты (I), трихлорангидрида I (II) в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (III) и HSO<sub>3</sub>Cl (IV): II + III ⇌ CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>Cl)SO<sub>3</sub>H (V) + IV; V + III ⇌ IV + CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>Cl)(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> (VI); VI + III ⇌ I + IV. Константы равновесия K последних двух стадий очень малы по сравнению с K первой стадии, которая равна 2,5. Установлено, что при соотношении III: IV = 1,04:9,51:1 выход II максимален (83,7%). Полисульфоновые к-ты с более высокими K превращаются в соответствующие хлорангидриды (ХА) с меньшими выходами, чем моносульфокислоты. Так, *n*-толуолсульфокислота (K 1,18) превращается в соответствующий ХА (VII) с 5 молями IV с выходом 81,4%, а I (K 2,5) с 5 молями IV на каждую сульфогруппу превращается в II с выходом 65,3%. Для получения 90% VII требуется 10,5 молей IV, а для получения такого же выхода II из I необходимо 68,2 моля на каждую сульфогруппу. При действии на 1 моль 2,5-дихлорбензолсульфоната Na 5 молей IV и 0,005 молей III получено 79% ХА; из свободной сульфокислоты в этих условиях выход ХА равен 87,8%. На практике высокие выходы ХА сульфокислот достигают при меньшем избытке IV в случае малой растворимости ХА. Сообщение XLV см. РЖХим, 1958, 46729.

В. Райгородская  
60838. Пути образования и реакции дегидробензола (циклогексадиенина). Виттиг Г., Успехи химии, 1958, 27, № 3, 291—305  
См. РЖХим, 1957, 44395.

60839. Нуклеофильный центр в амидах. Дейвидсон (The nucleophilic center in amides. Davidson David), Trans. N. Y. Acad. Sci., 1958, 20, № 4, 316—323 (англ.)

Показано, что амиды RCONH<sub>2</sub> (I) реагируют с электрофильными реагентами (к-ты, ангидриды и хлорангидриды к-т, амиды и галоидные алкилы) в форме RC(=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>)O<sup>-</sup>, т. е. нуклеофильным центром у I в этих р-циях является кислород.

И. Ц.  
60840. Термическая диссоциация мочевины и уретанов. Мукияма (Mukaiyama Tetsuaki), Юки госэй какаку кекайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1958, 16, № 2, 55—74 (японск.)

Подробный обзор в основном работ автора по термич. диссоциации замещ. мочевины (мочевины, 1,3-диметил-1,1,3-триэтил-, 1,3-дифенил-, 1,3-дипенил-, 1,3-диизобутилмочевины и др.) в спирт. р-рах (бензиловый спирт, этиленгликоль, глицерин) и в присутствии органич. к-т (C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>COOH, CH<sub>3</sub>COOH), а также по термич. диссоциации различных уретанов (трет-бутил-, изопропил-, фенил-, бензил-N-уретана, фенил-N-ацетилуретана, фенил-N-изопропилуретана, циннамил-N-фенилуретана и др.) в органич. к-тах (*n*-капроновая, пропионовая, изомасляная и др.) и органич. аминах (ди-*n*-бутиламин, лауриламид, гексаметилендиамин, бензиламин, этаноламин и др.). Обсуждается механизм р-ции.

Л. Яновская  
60841. Синтез меламина под давлением аммиака. III. Течение реакции образования меламина из дициандида в присутствии аммиака при сравнительно низкой температуре (приложение: метод анализа продуктов реакции). Курабаяси, Янагия

(Kurabayashi Masahiro, Yanagiya Koshin), Toré kogé сикэнсё хококу Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1956, 51, № 2, 38—46 (японск.; рез. англ.)

Аналитическими методами выяснены промежуточные стадии образования меламина (I) при 80—140°. При 120° и загрузке дициандида (II) и NH<sub>3</sub> в вес. отношении 1:1,5 (в кол-ве 0,5 г на 1 мл объема автоклава) кол-ва образовавшихся I и цианмеламин (III) возрастают с одновременным уменьшением кол-ва II; цианамид обнаружен только в начальной стадии р-ции, дигуанид только в средней; гуанидин (IV) в кол-ве 7% в начальной стадии, его кол-во уменьшаясь приближалось к эквимолярному кол-ву III. IV и III взаимно стабилизируются, образуя цианомеламинат гуанидония, который превращается в I при *t*-рах > 160°, поэтому для получения колич. выходов I требуется сравнительно высокая *t*-ра. Увеличение кол-ва II и уменьшение NH<sub>3</sub> благоприятствуют образованию I. При 140° и уменьшении кол-ва NH<sub>3</sub> выход III увеличивается до 10,7%. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 43043.

П. Соков  
60842. Синтез меламина под давлением аммиака. IV. Механизм реакции образования меламина из дициандида в жидком NH<sub>3</sub>. Курабаяси, Янагия (Kurabayashi Masahiro, Yanagiya Koshin), Toré kogé сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1956, 51, № 2, 47—64 (японск.; рез. англ.)

Из дициандида (I) в жидком NH<sub>3</sub> меламина (II) образуется двумя путями. Промежуточными продуктами первого пути являются цианамид (III) и гуанидин (IV). При втором пути, по которому кроме II образуется цианомеламин (V), отрицательный ион дициандида и I дают активированный димер I. Последний распадается на II и III или на V и NH<sub>3</sub>. Добавка нейтр. солей щел. и щел.-зем. металлов несколько ускоряет образование II при 120°, соли Cu, Ag и Zn ускоряют образование IV и бигуанида (VI), кислые продукты типа NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ускоряют образование IV и затрудняют образование II. Небольшие добавки сильн. щел. в-в (NaNH<sub>2</sub>) затрудняют образование IV и способствуют образованию II, а большие добавки дезактивируют I. Исследовано поведение побочных продуктов синтеза II при нагревании (80—120°) с жидким NH<sub>3</sub> в ряде случаев с I. При этом III димеризуется в I и частично превращается в II, I частично диссоциирует, давая III. Из I через VI получается IV. При р-ции I с IV получается неидентифицированный продукт, который превращается в II. IV затрудняет образование V из I. В жидком NH<sub>3</sub> существует равновесие I, III, IV и VI. V не образуется из гуанилмеламин (VII), а последний легко получается из V. В результате аммонолиза VII расщепляется на II и IV.

Из резюме авторов  
60843. Изучение реакции образования кротонового альдегида из уксусного. Горин Ю. А., Иванов В. С., Терешенкова В. К., Вестн. Ленингр. ун-та, 1958, № 4, 134—140 (рез. англ.)

Приближенный термодинамич. расчет свободной энергии образования альдегидов по методу Фальковского (Ж. общ. химии, 1944, 18, 1639) р-ции 2CH<sub>3</sub>CHO → CH<sub>3</sub>CH=CHCHO (I) + H<sub>2</sub>O (а) при 298, 500, 700 и 900° К показал, что повышение *t*-ры и снижение равновесия CH<sub>3</sub>CHO водой способствуют образованию I, но вызывают более интенсивную, чем образование I, глубокую конденсацию CH<sub>3</sub>CHO, напр., 3CH<sub>3</sub>CHO → CH<sub>3</sub>CH=CHCH=CHCHO + 2H<sub>2</sub>O (б). Определены константы равновесия р-ций (а) и (б). Расчеты подтверждены эксперим. данными. В реальном процессе [катализатор Са<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, скорость подачи CH<sub>3</sub>CHO 0,88 мл/час на 1 мл катализатора], повышение *t*-ры и



снижение разбавления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  уменьшают выход I. Активность катализатора в процессе р-ции падает.

И. Цветкова

60844. Гомолитическая реакционная способность боковых цепей ароматических углеводородов. Джонстон, Вильямс (Homolytic reactivity of aromatic side-chains. Johnston K. M., Williams Gareth H.), Chemistry and Industry, 1958, № 11, 328 (англ.).

Изучено разложение перекиси трет-бутила при  $110^\circ$  в эквимольной смеси двух р-рителей:  $\gamma$ -пиколина и ароматич. углеводорода RH. Р-ция протекает по схеме:  $(\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2 \rightarrow 2 \text{ трет-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot$ ;  $\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} \cdot + \text{CH}_3 \cdot$ ;  $\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot + \text{RH} \rightarrow \text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{R} \cdot$ ;  $\text{CH}_3 \cdot + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{R} \cdot$ . В результате анализа продуктов димеризации радикалов р-рителя RH получен ряд относительных скоростей (OC) отрыва водорода от  $\alpha$ -углеродного атома боковой цепи RH (OC толуола принята за 1): *n*-цимол, 4,5; изопропилбензол, 3,3; этилбензол, 2,4; 4-метилдифенил, 1,6; *n*-хлортолуол, 0,85; *o*-хлортолуол, 0,73; *m*-хлортолуол, 0,70;  $\beta$ -пиколин, 0,35;  $\gamma$ -пиколин, 0,29. Отрыв водорода ускоряется электронодонорными и замедляется электроноакцепторными заместителями. Поскольку в этих условиях метан почти не выделяется, отрыв H-атома осуществляется радикалами трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot$ .

Л. Романов

60845. Реакция трихлорметильных радикалов с триэтилфосфитом. Гриффин (Reaction of trichloromethyl radicals with triethyl phosphite. Griffon C. E.), Chemistry and Industry, 1958, № 14, 415 (англ.).

Реакцией  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$  (I) с  $\text{CCl}_4$  при  $80^\circ$  получен  $\text{Cl}_3\text{CP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (II), выход 80–85%, т. кип.  $137\text{--}138^\circ/17 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4612$ . Р-ция протекает по свободнорадикальному, цепному механизму:  $\text{Cl}_3\text{C} \cdot + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \rightarrow \text{Cl}_3\text{CP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (III); III +  $\text{CCl}_4 \rightarrow [\text{Cl}_3\text{CP} + (\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]$  (IV) +  $\text{Cl}_3\text{C} \cdot$ ; IV  $\rightarrow$  II +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ; III  $\rightarrow$  II +  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{Cl}_3\text{C} \cdot$ . Гидрохинон является ингибитором р-ции. В присутствии следов  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$  при  $80^\circ$  скорость р-ции увеличивается в 4 раза, выход II 89%. При УФ-облучении ( $20^\circ$ ) выход II 80%. Из I и  $\text{CCl}_4\text{Br}$ , выход II в тех же условиях 88%. В темноте при  $\sim 20^\circ$  в течение 30 дней р-ция не идет. Частичным гидролизом II анилином в толуоле при  $110^\circ$  получена анилиновая соль  $\text{Cl}_3\text{CP}(\text{O})(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , т. пл.  $181,6\text{--}186,2^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -толуола).

С. Иоффе

60846. Исследование радикального механизма присоединения полигалогенидных соединений к винилацетату. Шостаковский М. Ф., Шмонина Л. И., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 1, 64–67.

Изучена сравнительная активность  $\text{CCl}_4$  (I),  $\text{CHCl}_3$  (II),  $\text{SiCl}_4$  (III),  $\text{SiHCl}_3$  (IV),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$  (V) в р-ции присоединения к винилацетату (VI) под влиянием перекиси бензоила (кипение 10 час.). Выход продукта эквимольного присоединения (ЭП) I к VI возрастает до 62% с увеличением кол-ва I (мол. отношение VI: I = 5:1). В случае II не наблюдается ЭП, а образуются низкомолекулярные продукты со степенью полимеризации 6–9. III в указанных условиях в р-цию не вступает. В жестких условиях (кипение 40 час.) получены продукты ЭП IV и V к VI:  $\beta$ -трихлорэтилэтилацетат (т. кип.  $64,5\text{--}66,5^\circ/6 \text{ мм}$ ) и  $\beta$ -диэтилэтилэтилацетат (т. кип.  $65^\circ/2 \text{ мм}$ ) соответственно. Предложен радикальный механизм реакции.

Л. Романов

60847. Видоизменение реакций свободных радикалов. Хараш, Фоно (A modification of free radical reactions. Kharasch M. S., Fono Andrew), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 324 (англ.).

Добавка 1 мол.% хлорида меди приводит к быстрому индуцированному распаду бензоилперекиси (I), трет-бутилперекиси (II), трет-бутилпербензоата (III),

трет-бутилгидроперекиси и кумилгидроперекиси в р-рах [видоизмененная р-ция (BP)], тогда как без добавок в этих же условиях перекиси медленно разлагаются по 1-му порядку или вовсе не распадаются [обычная р-ция (OP)]. BP и OP приводят к различным продуктам. Разложение II в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  при  $140^\circ$  (BP) дает трет-бутилбензоат (83%) и < 5% бензпинаколдibenзоата. I в кумоле при  $80^\circ$  (BP) дает  $\alpha$ -кумилбензоат, 30%, т. кип.  $110^\circ/0,1 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,5560$ ; изопропилдифенил, 20%; дикумол отсутствует. III в кумоле при  $90^\circ$  (BP) дает  $\alpha$ -кумилбензоат, 40%. I в октене-I при  $90^\circ$  (BP) дает бензойную к-ту (IV), 7,2%; фенилоктен, 8%; 1,1-аддукт (один бензоилокси-радикал к одному октену), 35%; 1,2-аддукт, 34%, и немного полимера; при OP образуется в основном полимер и < 6% IV. I в октене-2 при т-ре  $90^\circ$  (BP) дает 1,1-аддукт, 80%, следы высокополимеров; при OP образуется 1,1-аддукт, 85%; 1,2-аддукт, 13%. I (1 моль) в валериановом альдегиде (1 моль) и  $\text{CCl}_4$  (BP) дают 1 моль IV и 1 моль ангидрида к-ты; при OP образуются  $\text{CHCl}_3$ , 1 моль;  $\text{HCl}$ , 1 моль; ангидрид к-ты, 2 моля. Дикумол (V) в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  при  $250^\circ$  (BP) не вступает в р-цию (разложился на 30% за 20 час.); при OP весь V диспропорционировался на кумол и  $\alpha$ -метилстирол.

В. Антоновский

60848. Изучение свободно-радикальных реакций. 7. Влияние сернистых соединений на скорость разложения диазоаминобензола. Окава, Иноуэ (Okawara Makoto, Inoue Hiroo), Kōrō kagaku dзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1194–1196 (японск.).

В продолжение прежней работы (см. РЖХим, 1958, 46001) изучена кинетика разложения диазоаминобензола (I) в присутствии различных сернистых соединений. При  $150^\circ$  в предельных углеводородах (см. ссылку выше) при конц-ии  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  значительно ускоряют процесс разложения I добавки следующих сернистых соединений (в конц-ии  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ): 2,2'-дибензотиазолилдисульфида (II), ди-*o*-нитрофенилдисульфида (III), 2,2'-дибензоимидазолилдисульфида, 2-меркаптобензотиазола и 2-меркаптобензоимидазола; меньше ускоряют процесс разложения I: *n*-толилмеркаптан, бензилмеркаптан, *n*-додецилмеркаптан, ди-*n*-толилдисульфид, ди-*n*-додецилдисульфид; дибензилдисульфид и дибензилсульфид, наконец, дифенилсульфид вовсе не действует на скорость разложения I. Разница в действии сернистых соединений на скорость разложения I объяснена различием в легкости образования этими в-вами радикалов  $\text{RS} \cdot$ . Дисульфиды более активны, чем соответствующие сульфиды. Ускорение разложения I вызывает также добавка  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$  и облучение УФ-светом, что также подтверждает радикальный механизм ускорения разложения I. Р-ция разложения I без добавки имеет первый порядок, р-ция разложения I в присутствии сернистых соединений проходит сложно и порядок ее определить не удалось. С целью выяснения хода р-ции распада I сравнена кинетика р-ций разложения I и дифенилтриазена в присутствии II, а также исследованы продукты р-ции между I и III. В продуктах р-ции обнаружены в небольших кол-вах *o*-нитротрифенол и анилин и, кроме того, смолистые в-ва. На основании полученных данных заключено, что помимо р-ции  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NNHC}_6\text{H}_5 + \text{RS} \cdot \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NNC}_6\text{H}_5 + \text{RSH}$  имеют место иные, пока не выясненные р-ции, и механизм ускорения разложения I не определяется отрывом H от I с помощью радикала  $\text{RS} \cdot$ .

60849. Новые исследования по окислению тетраацетатом свинца. Криге (Neuere Untersuchungen über Oxydationen mit Bleitetraacetat. Griegee R.), Angew. Chem., 1958, 70, № 7, 173–179 (нем.; рез. англ., франц.).





См. также: Строение органич. соед. 59873, 59877, 59880, 59801, 59930, 61073. Механизмы и кинетика р-ций см. раздел Кинетика и рефераты: 60246, 60252, 60253, 60259, 61834, 61840, 61853, 61862

## СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц

60856. Синтез метилпентадиена на основе изобутилена и ацетальдегида. Фарберов М. И., Мачтина К. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3001—3005. При пропускании паров 2,4,4,6-тетраметилдиоксана-1,3 (т. кип. 139—141°,  $n_D^{20}$  1,4192,  $d_4^{20}$  0,9039), полученного из изобутилена и  $\text{CH}_3\text{CHO}$  в водн. среде в присутствии 1—2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , с парами воды над катализатором фосфатного типа при 300—325° образуется смесь 2-метилпентадиена-1,3 и 4-метилпентадиена-1,3 (45 и 55% соответственно), выход 75%, т. кип. 75,5°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4462,  $d_4^{20}$  0,7215, и небольшое кол-во смеси 4-метилпентен-4-ола-2 и 4-метилпентен-3-ола-2, выход 75—76%, т. кип. 128—130°,  $n_D^{20}$  1,4275; ацетат, т. кип. 142—143°/742 мм,  $n_D^{20}$  1,4160,  $d_4^{20}$  0,8852, а также изобутилен и  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Приведены кривые зависимости общего выхода непредельных соединений от т-ры (в пределах 275—325°) и объемной скорости, вычислена энергия активации, равная 33 900 кал/моль. Предложена схема р-ции контактного расщепления.

В. Руденко  
60857. Изучение состава углеводородов  $\text{C}_6$  — побочных продуктов каталитического синтеза дивинила из спирта. Синайский Г. М., Ратнер Т. В., Макарова В. П., Горин Ю. А., Иванов В. С., Алферова Л. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 2927—2931.

Многочисленной фракционированной разгонкой 4860 мл гексилгексадиеновой фракции углеводородов, побочных продуктов каталитич. синтеза дивинила из спирта по способу С. В. Лебедева, выделены фракции: 73,1—73,4, 77,6—78,6, 78,6—79,3 и 79,3—80,1°, в которых установлено наличие гексадиена-1,3 (I) (0,08 вес.% от разложенного спирта), 3-метилпентадиена-1,3 (II) (0,2 вес.%) и циклогексадиена-1,3 (III) (0,13 вес.%). Наличие I, II и III доказано результатами окисления, гидрирования II в 3-метилпентан, получением аддукта II с нафтохиноном, превращением его в 1,2-диметилантрахинон и окислением последнего в 1,2-антрахинондикарбоновую к-ту, а также получением аддукта III с малеиновым ангидридом. Предложены схемы образования II и III в условиях процесса С. В. Лебедева.

В. Руденко  
60858. Взаимодействие изобутилена с ацетальдегидом и синтез метилпентадиена на этой основе. Фарберов М. И., Мачтина К. А., Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1957, 2, 3—18.

При взаимодействии изобутилена (I) с ацетальдегидом (II) в водн. р-ре в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется 2,4,4,6-тетраметилдиоксан-1,3 (III) с выходом ~90%, считая на прореагировавший II. Кроме того, выделено 3—4% 2,4,6-триметилтетрагидропиранола-4 (IV). При расщеплении III над контактом (300—375°) образуется смесь 2-метилпентадиена-1,3 (V) и 4-метилпентадиена-1,3 (VI) с выходом 75%, наряду с небольшими кол-вами изомерных метилпентенолов. Изучено влияние т-ры, объемной скорости и наличия водяных паров на этот процесс. Предложен механизм образования III (из I и II), а также контактного расщепления III. 1,46 моля I, 2,48 моля II, 315 мл воды и 6,72 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (считая на 100%-ную) выдерживали в стеклянных ампулах 7 час. при 80°, органич. слой нейтрал-

зовали и высушивали  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , перегонкой выделяли III, выход 87,2%, т. кип. 140,2°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4192,  $d_4^{20}$  0,9039, триметилкарбинол (24,6 г) и 4 г IV, т. кип. 81—83°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,5413,  $d_4^{20}$  0,9585. III немного растворим в воде (3,38 г в 100 г при 20°), образует с ней азеотроп, т. кип. 92,5° (65,5% III, 34,5% воды). Зависимость упругости паров III от т-ры описывается уравнением  $\lg P = 2222/T + 8,25$ . 0,2 моля III в 21 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  осторожно нагревали в присутствии 0,1—0,3%  $\text{HCl}$ , добавляли 0,12 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , кипятили, фильтровали, перегонкой выделяли 2,3 мл 2-метилпентадиола-2,4, т. кип. 100—101°/8—9 мм,  $n_D^{20}$  1,4280,  $d_4^{20}$  0,9911. 3 г IV дегидратировали на 0,09 г  $\text{CuSO}_4$ , отбирали фракцию 128° (азеотроп с водой), получали 1,5 г смеси 3,6-дигидро-2,4,6-триметилпирана и 2,6-диметил-4-метилтетрагидропирана,  $n_D^{20}$  1,4390,  $d_4^{20}$  0,8652. При расщеплении 0,331 моля III над спец. контактом «КСД» (325°, объемная скорость 2,63 мл на 1 мл контакта в час, разбавление водяными парами 1:3 по жидкости) образуется 68,6% смеси V и VI, т. кип. 75,5°,  $n_D^{20}$  1,4462,  $d_4^{20}$  0,7215, 17,7% I, 1,4% бутиленов и пропиленов, 3% смеси 4-метилпентен-4-ола-2 и 4-метилпентен-3-ола-2 (выделены при разгонке непрореагировавшего III), т. кип. 128—130°,  $n_D^{20}$  1,4275; кроме того, выделено 4,8% III, смола и потери составляют 4,3% углеобразование 0,2%. Нагревали 1,77 г метилпентенолов, 0,45 г порошкообразного Mg и  $\text{CH}_3\text{COCl}$  в абс. эфире, охлаждали, добавляли 0,73 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 10 мл воды, получали 1,7 г ацетата, т. кип. 142—143°/742 мм,  $n_D^{20}$  1,4160,  $d_4^{20}$  0,8852.

А. Файнзильберг  
60859. Теломеризация пропилена и этилена с метилформатом. Никишин Г. И., Воробьев В. Д., Петров А. Д., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 12, 1488—1489.

Реакция теломеризации пропилена (I) с  $\text{HCOOH}$ , (II) в присутствии перекиси трет-бутила (III) (давление 100 ат, т-ра 150°, 8 час., соотношение I:II:III = 4,6:1,5:0,11) приводит к образованию метиловых эфиров высших к-т (МЭВК) с выходом 20—40%, т. кип. 90—135°/4 мм. МЭВК омыляли 0,5 н. спирт. КОН, К-соли обрабатывали 5%-ным  $\text{AgNO}_3$ , выделены Ag-соли масляной, энантовой и декановой к-т. Одновременно с теломеризацией идет р-ция полимеризации с образованием углеводородов, что затрудняет выделение МЭВК. При взаимодействии II и этилена (200 ат, 150°, 10 час.) получены МЭВК, близкие к  $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_3$ , т. пл. 85—86°.

И. Цветкова  
60860. Получение октена-2 и октена-3 дегидратацией октанола-1 и пиролизом дифенилборонита *n*-октанола. Эйбел, Джеррард, Лапперт (Production of oct-2-ene and oct-3-ene by the dehydration of octan-1-ol and by pyrolysis of *n*-octyl diphenylboronite. Abel E. W., Gerrard W., Lappert M. F.), Chemistry and Industry, 1958, № 6, 158—159 (англ.).

При дегидратации октанола-1 в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а также при пиролизе  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BOC}_8\text{H}_{17}$  (340°) получена смесь октена-2 и октена-3 без примеси октена-1 (I). Отсутствие I, устойчивого при т-ре дегидратации  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ , может объясняться его изомеризацией под влиянием  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Г. Кондратьева  
60861. Лабораторный метод получения этиленбромгидрина. Орловский, Червинская, Бень (Laboratoryjna metoda otrzymywania bromohydrynu etylenu. Orłowski J., Czermińska H., Bień A.), Przem. chem., 1957, 13, № 11, 668—669 (польск.; рез. русск., англ.).

Описан лабор. метод получения этиленбромгидрина (I) путем р-ции  $\text{HBr}$  и окиси этилена в газовой фазе в охлаждаемой колонке. Производительность установок 150 г I в 1 час, выход выше 90%. Приведено описание метода анализа получаемого продукта на содержание I.

В. Руденко

60862. Образование гексахлорэтана из четыреххлористого углерода при действии УФ-света. Пфортте (Die Bildung von Hexachloräthan aus Tetrachlor-kohlenstoff durch UV-Licht. Pfordte K.), J. prakt. Chem., 1957, 5, № 3—4, 196—199 (нем.).

При энергичном облучении р-ра  $\text{CCl}_4$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  УФ-светом образуется  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , а также  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ . Предложен радикальный механизм р-ции:  $\text{CCl}_4 \rightarrow \cdot\text{CCl}_3 + \cdot\text{Cl}$ ;  $\cdot\text{CCl}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CH}_2\text{OH}\cdot$ ;  $\cdot\text{Cl} + \text{CH}_2\text{OH}\cdot \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{O}$ . Смесь 250 мл  $\text{CCl}_4$  в 250 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  в атмосфере  $\text{N}_2$  облучают 3 часа, отгоняют до 100°, остаток вымораживают, выделяют  $\text{CCl}_3\text{CCl}_3$ , выход 10%.

Е. Караулова

60863. Химия галоидов и полигалоидных соединений.

XII. Наблюдение хлорирования нормального гексана одноклористым йодом. Попов, Дескин (An observation on chlorination of normal hexane with iodine monochloride. Studies on the chemistry of halogens and of polyhalides. XII. Popov Alexander I., Deskin William A.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1732—1733 (англ.).

В разб. р-рах  $\text{JCl}$  (I) наблюдалось на свету и в темноте хлорирование  $n$ -гексана (II) с выделением  $\text{J}_2$ , причем оно происходило быстрее, чем хлорирование  $\text{II}$   $\text{Cl}_2$  в тех же условиях. Аналогично хлорировали  $n$ -пентан,  $n$ -гептан и изоктан; р-р I в циклогексане был более устойчив. При хлорировании насыщ. углеводородов в качестве катализатора часто применяют  $\text{J}_2$ , его каталитич. действие авторы объясняют промежуточным образованием I. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 56995.

К. Пузичкий

60864. Превращения 1-галоацетиленов в магнийорганические соединения. Норман, Ковиньн (Transformation des halogéno-1 acétyléniques en magnésiens. Normant Henri, Cuvigny Thérèse), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1447—1451 (франц.).

1-Галоацетилены  $\text{RC}\equiv\text{CX}$  [I а  $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ , б  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ , в  $\text{C}_6\text{H}_5$ ], 1-бромвинилацетилены  $\text{RR}'\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CBr}$  [II а  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ , б  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ , в  $\text{R} + \text{R}' = (\text{CH}_2)_4$ ] и  $\alpha$ -тетрагидропираниловые эфиры 1-бромацетиленовых спиртов (III) с высоким выходом превращаются в р-ре тетрагидрофурана (IV), 2-метилгидрофурана и диэфиров типа  $\text{RO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OR}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  или  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) в соответствующие магнийгалоидпроизводные, легко вступающие в р-цию с  $\alpha$ -галогидэфирами, алкилбромидами и карбонильными соединениями. I получают галоидированием  $\text{RC}\equiv\text{CH}$  в сильн. среде (см. Straus F. и др., Ber., 1930, 63, 1878; Truchet R., Ann. Chim., 1931, (10), 16, 309); II синтезируют из ацетиленовых спиртов последовательной дегидратацией и бромированием. Для получения III ацетиленовые спирты бромируют как при синтезе I и этерифицируют дигидропираном (V) в присутствии следов конц.  $\text{HCl}$  при  $\sim 20^\circ$ . При перегонке конечного продукта р-ции со следами  $\text{H}_3\text{PO}_4$  V отщепляется и регенерируется ОН-группа. Получение V в IV начинают при  $20^\circ$  и кончают при  $80^\circ$ , в диэфирах при  $90$ — $60^\circ$ , активируют  $\text{J}_2$  или  $\text{HgCl}_2$ , комплекс разлагают р-ром  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Так получены из Ia, X = Cl (т. кип.  $115$ — $116^\circ$ ) (приводятся исходное в-во, продукт р-ции, выход в %, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ ,  $n_D$ ,  $d_4$ , в скобках т-ра в  $^\circ\text{C}$ ):  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , октин-3-ол-2, 75, 84/16, 1,4484, 0,864 (21),  $\alpha$ -нафтилуретан, т. пл.  $62^\circ$ ;  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ , 1-метил-4-этилгептин-2-ол-1, 97, 91/16, 1,4463, 0,850 (26). Из Ib (X = Cl) (т. кип.  $128^\circ$ ):  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , 7-метилоктин-3-ол-2, 83, 92/17, 1,4490, 0,860 (21); ацетон, 2,7-диметилоктин-3-ол-2, 97, 90/17, 1,4438, 0,848 (21); из Ia (X = Br) (т. кип.  $45^\circ/17$  мм):  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ , 1-метоксигептин-2, 78, 58/15, 1,4332, 0,845 (21);  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$  (присутствие следов  $\text{CuCl}_2$ ), нонен-1-ин-4, —, 50/15, 1,4432, 0,788 (20); ацетон, 2-метилоктин-3-ол-2, 84, 78/15, 1,4441, 0,860 (19).

Из Ib (X = Br) (т. кип.  $54^\circ/10$  мм):  $\text{CO}_2$ , 6-метилпентин-2-овая к-та, —, 93/0,4, 1,4598, 0,956 (22). Из Ia (X = Br):  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ , 1,1,3-трифенилпропиол, 98, т. пл.  $81,5^\circ$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ , 1-фенил-4-метилпентин-1-ол-3, 91, 95/0,5, 1,5485, 0,9879 (21); окись пропилен (перемешивание в I 12 час.,  $20^\circ$ ), 1-фенилпентин-1-ол-4, 70, 92—93/0,8, т. пл.  $55^\circ$ , 1,5526, 1,000 (21);  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ , 74, 68/11, 1,5628 (22);  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ , 1-фенилпентен-4-ин-1, 82, 95/11, 1,5580, 0,956 (20). Из Ib  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , 2-метилгексен-1-ин-3-ол-5, 92, 70/15, 1,4812, 0,896 (20);  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ , 2-метилоктен-1-ин-3-ол-5, 87/10, 1,4795, 0,880 (19). Из Ib:  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , 3-метилпентен-2-ин-4-ол-6, 96, 82/13, 1,4841, 0,893 (20);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , 3-метилдодецен-2-ин-4-ол-6, 94, 83/0,1, 1,4771, 0,872 (21). Из Ib:  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (при  $-35^\circ$ ), 1-(циклогексен-1-ил)бутин-3, —, 75/0,2, 1,5268, 0,978 (23), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл.  $151^\circ$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , 1-(циклогексен-1-ил)-нонин-1-ол-3, 76, 118/0,1, 1,5035, 0,928 (23);  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , 1-(циклогексен-1-ил)-бутин-1-ол-3, 90, 77/0,1, 1,5247, 0,975 (20). Mg-производное III, полученное из пропаргилового спирта, дает с  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$  гептин-2-диол-1,4, 81, 110/0,1, 1,4754, 1,017 (23). Далее приводятся исходный спирт, конечный продукт р-ции III, выход в %, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ ,  $n_D$ ,  $d_4$ , в скобках т-ра в  $^\circ\text{C}$ : пентин-4-ол-1, нонин-4-диол-1,6, 60, 125/0,1, 1,4682, 0,982 (25); бутин-1-ол-3, октин-3-диол-2,5, 58, 102/0,5, 1,4648, 0,976 (20); 2-метилпентин-4-ол-3, 2-метилнонин-4-диол-3,6, 62, 107/0,1, 1,4720, 0,965 (20); гептин-1-ол-4, ундецин-5-диол-4,8, 50, 115/0,1, 1,4714, 0,955 (20); 2-метилпентин-4-ол-2, 2-метилнонин-4-диол-2,6, 80, 110—112/0,1, 1,4743, 0,972 (22). Конденсация с III, производными третичных  $\alpha$ -ацетиленовых спиртов, протекает нормально, но получающиеся пираноловые эфиры гликолей при перегонке с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  дают сложную смесь продуктов дегидратации.

И. Котляревский

60865. Строение димера трихлорэтена и продуктов его дегидрохлорирования. Рёдиг, Клоес (Zur Konstitution des Dimeren Trichloräthylens und seiner Dehydrochlorierungsprodukte. Roedig Alfred, Kloss Rudolf), Chem. Ber., 1957, 90, № 12, 2902—2906 (нем.).

В противоположность распространенному в литературе мнению показано, что димеризация трихлорэтена (I) как в присутствии перекиси бензоила, так и в технич. условиях под давлением приводит к образованию II и тому же гексахлорбутену (II). Восстановление II с помощью  $\text{Zn}$  в спирте приводит к винилхлориду (III). Следовательно, II должен содержать атомы водорода в 1,3-положении. Этому условию отвечает система изомеров:  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}=\text{CCl}_2 = \text{CHCl}_2\text{CCl}=\text{CHCl}_2 = \text{CHCCl}_2 = \text{CHCl}=\text{CClCHClCCl}_2$ . Дегидрохлорированием II получен 1,1,2,4,4-пентахлорбутадие (IV), который при действии  $\text{Zn}$  в спирте также дает III. 0,1 моля II (получен из I с перекисью бензоила, выход 60%, т. кип.  $105,5$ — $106^\circ/11$  мм,  $n_D^{20}$  1,5462,  $d_4^{20}$  1,6627, либо технич. продукт, полученный из I под давлением,  $n_D^{20}$  1,5456,  $d_4^{20}$  1,6637) прибавляют к 0,1 моля КОН в спирте, фильтруют, обрабатывают водой, выделяют почти чистый IV (содержит 4—5% изомерного 1,1,3,4-пентахлорбутадиена-1,3 (V)), выход 90%, т. кип.  $79$ — $80^\circ/12$  мм,  $n_D^{20}$  1,5622. Аналогично протекает дегидрохлорирование II в присутствии  $\text{FeCl}_3$ . Напротив, димер I, полученный в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , при дегидрохлорировании дает смесь V и IV в соотношении 5:1. 8,3 г II и 10 мл дымящей  $\text{HNO}_3$  слегка нагревают, затем удаляют к-ту, извлекают эфиром  $\beta,\gamma,\gamma$ -трихлорпропановую к-ту, выход 86%, т. пл.  $70^\circ$  (из петр. аф-лигр.). Аналогично протекает окисление II 100%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

А. Файзильберг

60866. Исследование симметричных конъюгированных диацетиленовых  $\epsilon$ -гликолей. Ожье (Recherches sur les  $\epsilon$ -glycols diacétyleniques conjugués symétr-



ques. Audier Léon), Ann. chimie, 1957, 2, janv.—fevr., 105—137 (франц.)

Изучалась гидратация (Г), гидрирование (ГВ) и дегидратация (ДГ) 2,7-диметиллоктадиен-3,5-диола-2,7 (I) и некоторых производных от него этиленовых спиртов. При Г I образуется смесь 5-метилгексен-4-диола-2,3 (II) и 2,2,5,5-тетраметилдигидрофуранофурана-3,2-б) (III), ГВ которого приводит к  $\alpha,\alpha$ -диметил- $\alpha'$ -изобутилен- $\beta'$ -кетотетрагидрофурану (IV) и, далее, к  $\alpha,\alpha$ -диметил- $\alpha'$ -изобутил- $\beta'$ -кетотетрагидрофурану (V). При полном ГВ I образуется 2,7-диметиллоктандиол-2,7 (VI). Селективным ГВ I можно получить смесь 2,7-диметиллоктадиен-3,5-диола-2,7 (VII) и его изомера (VIII) или же смесь транс-2,7-диметиллоктен-4-диола-2,7 (IX) и его цис-изомера (X). При частичной ДГ VI образуется смесь 2,7-диметиллоктен-6-ола-2 (XI) и 2,7-диметиллоктен-7-ола-2 (XII). ГВ этой смеси дает 2,7-диметиллоктанол-2 (XIII). При ДГ XIII образуется смесь 2,7-диметиллоктена-2 (XIV) и 2,7-диметиллоктена-1 (XV). Полная ДГ VI дает смесь 2,7-диметиллоктадиена-2,6 (XVI), 2,7-диметиллоктадиена-2,7 (XVII) и 2,7-диметиллоктадиена-1,7 (XVIII). При ГВ эта смесь превращается в 2,7-диметиллоктан (XIX). При частичной ДГ X или IX образуется смесь 2,7-диметиллоктадиен-4,6-ола-2 (XX) и 2,7-диметиллоктадиен-4,7-ола-2 (XXI). ДГ смеси VII и VIII действием  $P_2J_4$  приводит к 2,7-диметиллоктатриену-2,4,6 (XXII), а ДГ VII с помощью  $POCl_3$  дает 2,7-диметиллоктатетраен-1,3,5,7 (XXIII). К р-ру 40 г I в воде прибавляют горячую смесь 14 г  $HgSO_4$ , 0,3 л воды и 7 мл  $H_2SO_4$ , нагревают (80°, 40 мин.), перегоняют с паром. Дистиллят (А) извлекают эфиром, вытяжки перегоняют. Остаток от перегонки с паром (О) нейтрализуют, извлекают эфиром, экстракт перегоняют, фракцию с т. кип. 120—140° перегоняют над 15%-ной  $(COOH)_2$  (XXIV) при 13 мм. Из А и О выделены: II, выход 7%, т. кип. 58°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,465; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 151—153°; III, выход 50%, т. кип. 114—115°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,529; при окислении III  $KMnO_4$  дает XXIV и  $\alpha$ -оксизомасляную к-ту (XXV). III присоединяет над Pd/BaSO<sub>4</sub> в спирте. р-ре 2Н, образуя IV, т. кип. 94—95°/14 мм; ДНФГ, т. пл. 181—182°, который при окислении  $KMnO_4$  IV дает XXIV, XXV и изо- $C_4H_9COOH$ . В  $CH_3COOH$ -р-ре III присоединяет 4Н, давая смесь IV и V; ДНФГ V, т. пл. 99—100°. 10 г I в спирте гидрируют с 1 г скелетного Ni, выход VI 9,2 г, т. пл. 89—90° 10 г I гидрируют над Pd/CaCO<sub>3</sub> до поглощения 4Н; получают смесь VII (выход 18%, т. пл. 139—140°) и VIII (выход 70%, т. кип. 81—84°/0,2 мм, 123—125°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,480). Поглощение 6Н: 20 г I, 1 г Pd/CaCO<sub>3</sub>, 1 мл хинолина; отгоняют р-ритель, остаток перекристаллизовывают из воды, выделяют гидрат IX (IXa), т. пл. 56—57°. Дегидратируют при 70° в вакууме, получают IX, выход 15%, т. пл. 85—86°. Фильтрат после осаждения IXa выпаривают в вакууме, в остатке X, выход 70%, т. пл. ~45° (из петр. эф.). Из маточного р-ра выделяют VIII, выход 10%. IX или X озонируют, озонид разлагают  $NaHSO_3$  и обрабатывают сульфатом 2,4-динитрофенилгидразина. После перекристаллизации из спирта и хроматографирования над  $Al_2O_3$  получают N-(2,4-динитрофенил)-5,5-диметилпиразолин, т. пл. 178—179° (из сп.). 10 г VI перегоняют над 1,5 г XXIV при 150°/13 мм, выделяют XI + XII, выход 65%, т. кип. 93—94°/13 мм, содержание XII 27%. ГВ XI + XII над скелетным Ni дает XIII, т. кип. 86°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,431. 11,3 г XIII и 1,7 г безводн. XXIV нагревают 1 час при 160°, отгоняют смесь XIV и XV, выход 80%, т. кип. 158—160°,  $n_D^{20}$  1,428, содержание XV 24—28%. ГВ XIV + XV над скелетным Ni дает XIX, т. кип. 160—161°/763 мм,  $n_D^{20}$  1,415. 10 г VI и 3 г XXIV нагревают 3 часа при 150—160° и отгоняют смесь (выход 80%, т. кип. 55—57°/16 мм) 50% XVI, 40% XVII и 10% XVIII. 10 г X и

1,5 г XXIV нагревают при 120—130°/13 мм, отгоняют смесь (выход 60%, т. кип. 65—67°/15 мм) XX и XXI, содержащую 14% XXI. К суспензии 3 г смеси VII и VIII в эфире постепенно прибавляют 3 г  $P_2J_4$ , через 10 мин. р-р  $K_2CO_3$ , затем  $Na_2S_2O_3$ , извлекают эфиром XXII, т. кип. 70—75°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,475. К 17 г VII в 50 мл пиридина прибавляют при  $\leq 10^\circ$  р-р 36 г  $POCl_3$  в 100 мл пиридина (добавка гидрохинона, ток  $N_2$ ), добавляют воду до растворения осадка и извлекают эфиром XXIII, т. кип. 70—75°/17 мм,  $n_D^{20}$  1,490. Приведены ИК-спектры II—IV, VII—X, XXII, XXIII и смесей XI и XII, XIV и XV, XVI—XVIII, XX и XXI; приведены данные УФ-спектров II, III, ДНФГ IV и V, VII, VIII, XXIII и смеси XX и XXI; данные спектров комб. расс. для IV и смеси XI и XII. Е. К.

60867. Образование простых эфиров из спиртов и диазометана под действием трихлористого бора. Мюллер, Рундель (Verätherung von Alkoholen mit Diazomethan unter Borfluorid — Katalyse. Müller Eugen. Rundel W.), Angew. Chem., 1958, 70, № 4, 105 (нем.)

$BF_3$  в виде эфиров катализирует образование простых эфиров вида  $ROCH_3$  (I) из различных спиртов  $RON$  (II) и  $CH_2N_2$  (III). Образование полиметилена (IV) при этом незначительно. К II или его эфирному р-ру с добавкой ~ 10 мол.%  $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$  приливают эфирный р-р III (~ 0°, перемешивание) или пропускают газообразный III до исчезновения желтой окраски или заметного образования IV. После обработки р-ром  $Na_2CO_3$  продукты р-ции дистиллируют или хроматографируют, выход I 70—80% [при  $R = n-C_8H_{17}$ , циклогексил,  $C_6H_5(CH_2)_2$ ,  $(C_6H_5)_2CH$ ,  $CH_3CH=CHCH_2$  и в случае холестерина] и 40% (при  $R = \text{трет-}C_4H_9$ ). Образование I из фурфурилового спирта сопровождается частичным осмолением продуктов р-ции, а с  $(C_6H_5)_3CON$  р-ция вообще не протекает. Гликоли дают смеси соответствующих моно- и диэфиров, а оксикарбоновые к-ты (напр., молочная) могут образовывать в зависимости от условий как простые, так и сложные эфиры.

О. Нефедов  
60868. Исследование реакций получения окисей и хлоргидринов виниловых эфиров. Дедусенко Л. С., Мовсумзаде М. М. Азерб. саная инст. сэрлар, Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1957, вып. 17, 93—107 (рез. азерб.)

Описываются попытки синтеза хлоргидринов (ХГ) и окисей винилэтилового (I) и винилбутилового (II) эфиров. ХГ II получен при обработке  $CH_2ClCHClO$ - $C_2H_5$ -н водой в присутствии мрамора, выход 73%, т. кип. 84—85°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,4332,  $d_4^{20}$  1,0071. При действии  $K_2CO_3$  ХГ II разлагается с образованием  $CH_2ClCH(OC_2H_5)_2$ , а с КОН дает сложную смесь продуктов разложения. Окисление II  $C_6H_5COOH$  при 0° в  $CHCl_3$  приводит к бензоату гликолевого альдегида (т. кип. 118—119°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,409,  $d_4^{20}$  0,9962) и его димеру  $C_{18}H_{16}O_6$  (т. кип. 121—124°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,4730,  $d_4^{20}$  1,0406). Не удалось получить ХГ I и II действием на I и II  $HClO$ ; окисление I  $C_6H_5COOH$  не привело к каким-либо индивидуальным продуктам р-ции.

Г. Кондратьева  
60869. Этилкарбонат натрия как карбоксилирующее средство. Джонс (Sodium ethyl carbonate as a carboxylating agent. Jones J. Idris), Chemistry and Industry, 1958, № 8, 228—229 (англ.)

Этилкарбонат Na (I), образующийся с колич. выходом при внесении твердой  $CO_2$  в р-р  $C_2H_5ONa$  в спирте, применяется для введения  $COO$ -группы в фенолы и амины (анилин, 2-аминопиридин), из которых получают оксикислоты и карбаминные к-ты. Эквивалентные кол-ва  $C_2H_5OH$  и I нагревают при 100—175°, отгоняя спирт, выход салициловой к-ты (II) 67 г. При р-ции с  $C_2H_5OCOOK$  образуется смесь  $n$ -оксисбензой-

ной к-ты, II и 4-оксизофталевой к-ты (следы). Из резорцина получена резорциловая к-та, из о-, м- и п-крезолов крезотиновые к-ты. При р-ции с  $\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  выделено неидентифицированное в-во  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_n$ , т. пл.  $178^\circ$ , с ацетанилидом в-во  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$ , т. пл.  $136^\circ$ , с циклогексаном немного адипиновой кислоты. Л. Кондратьева

**60870.** О ячеичном питательном соке пчелиных маток. I. Выделение, определение, строение и распространение 10-окси- $\Delta^2$ -деценовой кислоты. Бутенандт, Рембольд (Über den Weiselzellenfuttersaft der Honigbiene. I. Isolierung, Konstitutionsermittlung und Vorkommen der 10-Hydroxy- $\Delta^2$ -decensäure. Butenandt Adolf, Rembold Heinz), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1957, 308, № 5-6, 284-289 (нем.; рез. англ.)

Впервые из корма пчелиной матки (I) выделена 10-окси- $\Delta^2$ -деценовая к-та (II) и установлено ее строение. 27,9 г I суспендируют с 5 мл воды при  $-10^\circ$ , замораживают и лиофилизируют. Остаток экстрагируют эфиром 24 часа, отгоняют р-ритель и из эфирного экстракта 100 мл 1 н. NaOH извлекают в-во, которое после насыщения  $\text{CO}_2$ , промывки эфиром и подкисления  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дает 0,79 г II, т. пл.  $54-56^\circ$  (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 126 мг II в 15 мл  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  гидрируют над PdO, получают 10-оксидекановую к-ту (III), т. пл.  $74-76^\circ$  (из петр. эф.). К 2,7 ммоль II в 4,5 мл эфира добавляют 150 мг  $\text{LiAlH}_4$  в 5 мл эфира, перемешивают 30 мин при  $20^\circ$  и добавляют при  $0^\circ$  3,8 мл воды и 4,5 моля 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Выделяют 72 мг декандиола-1,10 (IV). Смесь 500 мг III, 18,5 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 400 мг  $\text{SnO}_2$  и 1,5 мл воды оставляют на 12 час., из остатка после упаривания в вакууме извлекают себадиновую к-ту, т. пл.  $134^\circ$ , которую получают также нагреванием 0,03 ммоль IV и 0,09 ммоль  $\text{KMnO}_4$  в 4 мл воды (1 час при  $100^\circ$ ). Смесь 0,33 ммоль метилового эфира II (V) 5 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  в 135 мг хлорангидрида 4'-нитроазобензолкарбоновой-4 к-ты и 3 ммоль пиридина оставляют на 20 час., после обычной обработки получают эфир V и 4'-нитроазобензолкарбоновой-4 к-ты (VI), т. пл.  $97-98^\circ$  [из циклогексана (VII)]. Также получают эфир VI с метиловым эфиром III, т. пл.  $100-101^\circ$  (из VII), и эфир VI с IV, т. пл.  $173-174^\circ$  (из бzl. VII). М. Терпугова

**60871.** Синтез  $\alpha$ -кетокислот через азлактоны N-ацил- $\alpha$ -амино- $\beta$ -алкил(арил) акриловой кислоты и новый синтез  $\alpha$ -кето- $\beta$ -метил- $n$ -валериановой кислоты. Каган З. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 12, 1486-1488

Предложен общий метод синтеза  $\alpha$ -кетокислот  $\text{RR}'\text{CHCOCOON}$  (I) конденсацией альдегидов или кетонов  $\text{RR}'\text{CO}$  с N-ацилглицинами  $\text{R}''\text{CONHCH}_2\text{COON}$  (II) с образованием азлактонов  $\text{RR}'\text{C}=\text{CN}=\text{C}(\text{R}'')\text{OCO}$  (III)

и последующим гидролизом III до I. Смесь 400 г гиппуровой к-ты (II  $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$ ), 250 г ацетона, 100 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 190 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  нагревают 6 час., выливают в воду, выпадает 34,5 г (IIIa) ( $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$ ), т. пл.  $98-99^\circ$  (из кипящего водн. сл.). 32 г IIIa нагревают с 180 мл конц. HCl 6 час., осадок отделяют, из р-ра эфиром извлекают 6,3 г I ( $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ), т. кип.  $55/3$  мм.,  $65/11$  мм., т. пл.  $16,5^\circ$ ; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл.  $194^\circ$ . Аналогично из 310 г  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  получают I ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ ), выход 3,8 г, т. кип.  $62-63/7$  мм.,  $72/11$  мм., т. пл.  $36^\circ$ ; ДНФГ, т. пл.  $168^\circ$ . И. Цветкова

**60872.** Получение  $\alpha$ -бутил- $\beta$ -ацетилпропионовой кислоты. Месропян З. Г., Дангян М. Т., Гитакан ашхатунджер. Еревани амалсаран, Научн. тр. Ереванск. ун-т, 1957, 60, 33-39 (арм.; рез. русск.)

На примере 2-бромаллилбутилуксусной к-ты (I) показано, что сернокислотный гидролиз, изученный (Та-

тевоян Г. Т., Меликян М. О., Ж. общ. химии, 1947, 975) на соединениях, содержащих группировку  $\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2$ , может быть распространен на соединения с группировкой  $\text{CH}_2=\text{CBrCH}_2$ . К охлажд. р-ру  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 200 мл абс. спирта и 8,5 г Na) при перемешивании добавляют 80 г диэтилового эфира, 2-бромаллилбутилуксусной к-ты, нагревают ( $100^\circ$ , 30 мин.); затем при охлаждении добавляют 75 г 2,3-дибромпропена-1, нагревают ( $100^\circ$ , 4-5 час.) до исчезновения щел. р-ции на лакмус, упаривают, остаток разбавляют водой и экстрагируют эфиром, получен диэтиловый эфир 2-бромаллилбутилуксусной к-ты (II), выход 84,4%, т. кип.  $140/4$  мм.,  $n_D^{20}$  1,4663,  $d_4^{20}$  1,1999. 30 г II омывают нагреванием ( $100^\circ$ , 4 часа) с 10,8 г NaOH в 180 мл спирта, к смеси добавляют 50 мл воды и упаривают, остаток промывают эфиром и подкисляют 48 г 25%-ной HCl. Получена 2-бромаллилбутилуксусная к-та (III), выход 70%, т. пл.  $135-137^\circ$  (из горячего бzl.). Нагреванием 10,7 г III до полного удаления  $\text{CO}_2$  получена I, выход 88,8%, т. кип.  $136/4$  мм.,  $n_D^{20}$  1,471,  $d_4^{20}$  1,2500. К 8,5 г I медленно при охлаждении добавляют 5,2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , через 48 час. при охлаждении добавляют 7 мл воды, нейтрализуют  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и экстрагируют эфиром  $\alpha$ -бутил- $\beta$ -ацетилпропионовую к-ту, выход 56,4%, т. кип.  $124-127/3$  мм.; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл.  $96-97^\circ$  (из сл.). Л. Нахпетян

**60873.** О синтезе виниловых эфиров изомасляной, изовалериановой и капроновой кислот. Ростовский Е. Н., Барина А. Н., Волкова А. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 11, 1379-1386

Взаимодействием  $\text{C}_2\text{H}_2$  (I) с изомасляной (II), изовалериановой (III) и капроновой к-тами (IV) в присутствии гетерогенных катализаторов синтезированы виниловые эфиры II (V), III (VI) и IV (VII). Выход V-VII 70-90% на взятую к-ту и 90-95% на вступающую в р-цию. Обсужден механизм р-ции и рассмотрены побочные процессы. Гетерогенно-каталитич. парофазный процесс является наиболее удобным путем получения VII. V и VII могут быть получены также адидолизом винилацетата (VIII). Катализатор синтеза V (парофазный метод) — Zn-соль II (20%) на угле; мол. соотношение I:II = 20, время контакта ~ 3,5 сек. II реагирует с I быстрее, чем  $n$ -масляная, но медленнее, чем уксусная к-та. Выход V 86% (при  $\sim 220^\circ$ ). 1,2 моля II, 6-кратное кол-во VIII, ацетат ртути (2% по весу от II) и 0,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  оставляли на 24 часа при  $30^\circ$ , нейтрализовали  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и отгоняли V, выход 27%, т. кип.  $104/760$  мм.,  $56/135$  мм.,  $n_D^{20}$  1,4056,  $d_4^{20}$  0,8915. Из I и III парофазным методом при  $240^\circ$  получено 73% VI, т. кип.  $128,5/760$  мм.,  $50/39$  мм.,  $n_D^{20}$  1,414,  $d_4^{20}$  0,8863. Катализатор синтеза VII — Zn-соль IV (15,7%) на угле; соотношение I:IV = 23 — 30,6; выход VII 74-85%, т. кип.  $37/3$  мм.,  $n_D^{20}$  1,4220,  $d_4^{20}$  0,8870. VII получен также с выходом 67% адидолизом VIII при  $30^\circ$ . В связи с тем, что при адидолизе VIII могут образовываться этилиденные эфиры, изучено взаимодействие VIII с  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в присутствии сульфата и фосфата ртути при  $75-80^\circ$ . Найдено, что присоединение  $\text{CH}_3\text{COONa}$  идет со значительной скоростью. При адидолизе VIII бензойной к-той ( $30^\circ$ ) образуется 44-50% винилбензоата. V, VI и VII быстро полимеризуются в присутствии перекиси бензоила. V дает твердый, бесцветный, а VII мягкий, резиноподобный клейкий полимер. Т-ры стеклования полимеров V, VI и VII соответственно 15, 9 и  $-45^\circ$ . А. Файнзильберг

**60874.** Фотолиз сложных алкиловых эфиров. Ауслос (The photolysis of alkyl esters. Ausloos P., Canad. J. Chem., 1958, 36, № 2, 383-392 (англ.))

Исследован фотолиз сложных алкиловых эфиров в жидкой и газовой фазе при различных т-рах. При жидкофазном фотолизе  $\text{HCOOR}$  (I) ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,

$n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) в жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В газовой фазе при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO}$ . В жидком состоянии при  $20^\circ$  и  $40^\circ$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит фотолиз с образованием  $\text{R}'\text{COOH}$  и  $\text{R}'\text{CHO$



$n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) наряду с процессами диссоциации имеют место перегруппировки: А)  $\text{I} \rightarrow \text{CO} + \text{HOR}$  и Б)  $\text{I} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{алкен}$  (а). А протекает с примерной одинаковой скоростью для всех I; Б имеет место только при наличии в R  $\beta$ -водорода. При жидкофазном фотолизе  $\text{R}'\text{COOR}$  (II) ( $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$  (III);  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$  (IV);  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$  (V);  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$  (VI);  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$  (VII);  $\text{R} = \text{изо-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ;  $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ) и газофазном фотолизе III—VII главным образом протекают процессы: В)  $\text{II} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOR} + \text{а}$ ; Г)  $\text{II} \rightarrow \text{R}'\text{COOH} + \text{а}$ ; Д)  $\text{II} \rightarrow \text{R}'\text{CO} + \text{OR}$ ; Е)  $\text{II} \rightarrow \text{R}' + \text{COOR}$ . В и Г возможны только при наличии  $\beta$ - и  $\gamma$ -водородов в R и R'. Р-ции А и Д протекают при облучении более короткими волнами, чем Б, Г и Е.

Е. Караулова  
60875. Акриламид. Его получение и свойства. Карпентер, Дейвис (Acrylamide. Its preparation and properties. Carpenter E. L., Davis H. S.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 12, 671—676 (англ.)

Приведен краткий обзор (33 литературные ссылки) методов получения, хим. свойств и применения акриламида (II). Определены следующие физ. свойства I: т. пл.  $84,5 \pm 0,3^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,460$  (вычисл.),  $n_D^{25} 1,550 \pm 0,003$ ,  $d_4^{25} 1,581 \pm 0,003$ ,  $d_4^{25} 1,127$ ,  $d_4^{20} 1,123$ , кристаллич. система — моноклинная или триклинная, внешний вид кристаллов — белые таблетки или пластинки, оптич. аксиальные углы 2e 98, 2v 58, знак вращения (—), зависимость давления паров от т-ры (в жидком и твердом состоянии), ИК-спектр, УФ-спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$ , вероятно,

ниже 2100 Å, растворимость (в г на 100 г р-рителя при  $30^\circ$ ) в ацетоне 63,1,  $\text{C}_6\text{H}_6$  0,346,  $\text{CHCl}_3$  2,66,  $\text{CCl}_4$  0,038,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  1,5, этаноле 86,2, этилацетате 12,6, гексане 0,0068,  $\text{CH}_3\text{OH}$  155, воде 215,5. А. Файнзильберт

60876. О взаимодействии снольных эфиров лактонов с реакционноспособными метиленовыми соединениями. Больман, Оттава (Über die Umsetzung von Lactamenoläthern mit reaktionsfähigen Methylenverbindungen. Bohlmann Ferdinand, Otta Norbert), Abhandl. Braunschweig. wiss. Ges., 1957, 9, 177—179 (нем.; рез. англ.)

При конденсации О-метиленового эфира капролактама (I) с производными циануксусной или малоновой (II)

к-ты синтезированы  $\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{CRR}'$  (IIIa—ж), где а  $\text{R} = \text{COOCH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CN}$ ; б  $\text{R} = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{CN}$ ; в  $\text{R} = \text{CONH}_2$ ,  $\text{R}' = \text{CN}$ ; г  $\text{R} = \text{COOH}$ ,  $\text{R}' = \text{CN}$ ; д  $\text{R} = \text{R}' = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ; е  $\text{R} = \text{R}' = \text{COOC}(\text{CH}_3)_2$ ; ж  $\text{R} = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{COOC}(\text{CH}_3)_2$ . Строение III подтверждено на основании УФ- и ИК-спектров. Смесь эквимольных кол-в I и II нагревали (3 часа,  $140^\circ$ ), причем отщеплялся  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; получены следующие III (перечислены в-во, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ , т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): IIIa, —, 118; IIIб, —, 63; IIIв, —, 152; IIIг, 150/0,02, —; IIIд, 160/0,07, —; IIIе, 150/0,1, —; IIIж, 160/1, —.

А. Берлин  
60877. Синтез и характеристика 2,2-динитроэтанола. Голд, Хеймел, Клагер (Preparation and characterization of 2,2-dinitroethanol. Gold Marvin H., Hamel Edward E., Klager Karl), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1665—1667 (англ.)

Разработан синтез 2,2-динитроэтанола (I) и изучены его превращения. Бромированием Na-ацц-2-нитроэтанола (II) получают 2-бром-2-нитроэтанол (III); при замене галогена в III на  $\text{NO}_2$  образуется I. При взаимодействии I с циклопентадиеном (IV) происходит, по-видимому, сначала дегидратация I с образованием 1,1-динитроэтилена, а затем конденсация последнего с IV в 6,6-динитробибцикло-[2,2,1]-гептен-2 (V). К 300 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , охлад. до  $-10^\circ$ , одновременно прибавляют при  $< 0^\circ$  350 мл  $\text{Br}_2$  и взвесь II, полученную из 637 г 2-нитроэтанола в 1,5 л  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавлением при  $-10^\circ$  290 г NaOH в 2,1 л  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Смесь фильтруют, фильтрат концентрируют (вакуум), обрабатывают 1 л

эфира, выделяют III, выход 91%, т. кип.  $83^\circ/2 \text{ мм}$ . К 1020 г III в 1,5 л  $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $0^\circ$  прибавляют 620 г  $\text{KNO}_2$  в 900 мл воды, а затем 492 г 85%-ного KOH, фильтруют ( $0^\circ$ ), K-ацц-I обрабатывают водой при  $25^\circ$ , промывают  $\text{CH}_3\text{OH}$ , выход 77—87% (хранят при  $-20^\circ$  в темноте). К K-ацц-I в эфире прибавляют  $\text{Br}_2$  (охлаждение), выделяют 2-бром-2,2-динитроэтанол, т. кип.  $85-90^\circ/2 \text{ мм}$ , т. пл. 63—65°; ацетат, т. кип. 59—60°/1 мм; n-нитробензоат, т. пл. 76°. К 1 л воды при  $3^\circ$  прибавляют 300 г K-ацц-I, а затем 33 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 320 мл воды, экстрагируют ( $0^\circ$ ) эфиром, сушат при  $-20^\circ$ , перегоняют при 50—60°/0,2 мм, 11 г с  $n_D^{20} 1,4717$  извлекают петр. эфиром, выделяют I, т. пл.  $2-3^\circ$  (из  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ). К кипящему р-ру 0,05 моля IV в 15 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  за 10 мин. прибавляют 3 г I в 15 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , кипятят 20 мин., обрабатывают углем; остаток после удаления р-рителя возгоняют при  $145^\circ/2 \text{ мм}$  (опасность бурного разложения!), получают V, т. пл. 117—118° (из эф.). К 870 г K-ацц-I в 2 л воды за 1 час прибавляют 460 г 37%-ного  $\text{CH}_2\text{O}$ , а затем за 2,5 часа 333 г лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , перемешивают 2 часа, извлекают эфиром 2,2-динитропропандиол-1,3 (VI), выход 76%, т. пл. 139—140° (из 1-хлор-1-нитроэтана); дибензоат, т. пл. 79°. 10 г VI, 2 г  $\text{CH}_2\text{O}$  (параформ), 10 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нагревают ~ 8 час. при  $\sim 100^\circ$ , фильтрат концентрируют в вакууме, перегоняют при  $140^\circ$  (т-ра бани)/2—3 мм, из дистиллята выделяют 5,5-динитродиксан-1,3, т. пл. 53—53,5° (из  $\text{CHCl}_3$  + петр. эф.).

Е. Караулова

60878. О нитровании 2,3-дибромпропилен. Николаева А. Д., Редькина Е. В., Камай Гильм., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1957, вып. 23, 243—246

При нитровании 2,3-дибромпропилен-1 (I) конц.  $\text{HNO}_3$ , содержащей 7—10% окислов азота, при  $45-48^\circ$  получены 1,2-дибром-1,1-динитроэтан (II), 1-бром-2,2-динитроэтан (III) и  $\alpha,\beta$ -дибром- $\alpha$ -нитропропионовая к-та (IV). При последовательной обработке IV конц.  $\text{HNO}_3$  и смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  получают II. Приведена вероятная схема р-ции. К смеси 200 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и 500 мл дихлорэтана при  $30^\circ$  прибавляют 20 г I, нагревают 40—50 мин., при  $45-48^\circ$  прибавляют 200 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d 1,83$ ), через 1 час ( $45-50^\circ$ ) получают III, т. кип.  $42-43^\circ/12 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4940$ ,  $d_4^{20} 1,8517$ , II, т. кип.  $48^\circ/1 \text{ мм}$ ,  $d_4^{20} 2,0922$ . Из остатка получена IV, т. пл.  $46^\circ$  (из дихлорэтана), сильно обжигает кожу. В. Руденко

60879. Реакция 4-метилдиоксолон-2 с водным этиламин. Бейзер, Кларк, Смит (Reaction of 4-methyldioxolone-2 with aqueous ethylamine. Baiser Manuel M., Clark John R., Smith Eric), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1706—1707 (англ.)

Исследованием спектров поглощения показано, что полученный ранее (см. РЖХим, 1955, 37167) продукт (I) взаимодействия 4-метилдиоксолон-2 с водн.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  (II) состоит примерно на 30% из  $\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{CH}_3)\text{OCONHC}_2\text{H}_5$  (III) и на 70% из  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCONHC}_2\text{H}_5$  (IV), синтезированных из пропиленгликоля (V). К р-ру 0,55 моля  $\text{COCl}_2$  в 250 мл сухого толуола при  $3^\circ$  за 1 час добавляют 0,5 моля 1-бензилоксипропанола-2 (т. кип.  $126-128^\circ/11-12 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,5112$ ; см. Butler C. L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 1472) и 0,6 моля диметиланилина (VI) в 200 мл толуола, через 1 час ( $0-5^\circ$ ) промытый 5%-ной HCl и водой р-р перемешивают с 1,35 моля 33%-ного водн. II ( $> 1 \text{ часа } 0^\circ$  и 1 час  $20^\circ$ ), получают 85,5% 1-бензилокси-2-(N-этилкарбатоки)-пропана, т. кип.  $144-147^\circ/0,5-0,8 \text{ мм}$ ,  $n_D^{22,5} 1,5020$ , гидрирование 0,1 моля которого в  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  на 12 г 15%-ного Pd/C дает 85% III, т. кип.  $99-100^\circ/0,5-0,6 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4516$ , фенилуретан (ФУ), т. пл.  $83,8-85^\circ$  (из диизопропилового эфира). Р-р 1 моля V в 250 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  при  $30^\circ$  перемешивают с р-ром 0,5 моля  $\text{COCl}_2$  в 250 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  1,5 часа при  $30^\circ$  и 30 мин. при  $25^\circ$

с р-ром 0,5 моля VI в 200 мл  $C_6H_6$ , промывают при 5° р-ром NaCl и 5%-ной HCl, бензоольный р-р перемешивают при 5–7° 2 часа с 250 мл 33%-ного II, через 64 часа (0°) получают 2,27 г IV, т. кип. 99°/0,4 мм,  $n_D^{20}$  1,4548; ФУ, т. пл. 95,2–96,4. I получен с выходом 92%, т. кип. 92°/0,3 мм,  $n_D^{20}$  1,4510. К 0,1 моля I медленно при охлаждении добавляют 0,2 моля  $SOCl_2$ , кипятят 3 часа, упаривают, из остатка в 100 мл  $C_6H_6$  выделяют  $C_6H_5NHCOCH(CH_3)CH_2Cl$ , выход 80,5%, т. кип. 68–69°/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4530. И. Котляревский 60880. Новый метод получения этилового эфира N-ацетиламномалоновой кислоты. Ташнер, Соколовская (Nowa metoda otrzymywania N-acetylaminoamalonianu etylu. Taschner Emil, Sokolowska Teresa), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 579–584 (польск.; рез. англ.).

Этиловый эфир ацетиламномалоновой к-ты (I) реагирует с  $NH_3$ , образуя этиловый эфир N-ацетиламномалоновой к-ты (II) и побочно N-метиламид диэтилового эфира метантрикарбонной к-ты (III). Смесь 0,78 г  $NH_3$ , 13,3 мл  $CHCl_3$  и 3,06 г I прибавляют к 3 мл 92%-ной  $H_2SO_4$  в течение 20 мин. (т-ра не выше 30–35°). Получают II, выход 80%, т. пл. 94–96°. К 3,06 г I, 10 мл  $CHCl_3$  и 7 мл 92%-ной  $H_2SO_4$  прибавляют 1,8 г  $NaN_3$ . Получают II, выход 80%. Из маточных р-ров после отщепления II упариванием выделяют немного III, т. пл. 50–53°. К 5,34 г стружек Mg, смоченных 0,5 мл  $CCl_4$ , прибавляют по каплям  $\frac{1}{3}$  смеси 32 г этилмалоата и 24 мл безводн. спирта. После окончания р-ции вводят по каплям остаток и нагревают 1 час. на водяной бане. Прибавляют 50 мл эфира и нагревают еще 1,5 часа, а затем р-р 25,5 г  $(CH_3CO)_2O$  в 50 мл эфира. Нагревают 1 час до кипения и оставляют на 24 часа. Отгоняют эфир, прибавляют 60 мл воды и приливают к р-ру 20 г ацетата меди и 50 г ацетата натрия в 400 мл воды. Осадок енолата меди обрабатывают 50 мл эфира и р-ром 5 мл  $H_2SO_4$  в 200 мл воды. Водн. р-р извлекают эфиром. Получают I, выход 75%, т. кип. 90°/3–5 мм; 120°/18 мм. J. Wolf 60881. Производные капролактама и 6-аминогексановой кислоты. I. Плит В. А., Бурмистров С. И., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 1, 73–75

Исследованы производные капролактама (I) и  $RNH(CH_2)_5COOH$  (II) и циклизация производных II в производные I с целью идентификации. II ( $R = H$ ) при нагревании отщепляет воду и переходит в I, но, если  $R = CH_3CO$  или другой электронопритягивающий радикал, циклизация происходит с трудом. Действием  $SOCl_2$  на II ( $R = C_6H_5SO_2$ ) получен 1-бензолсульфонил-I (III) через хлоранидид II ( $R = C_6H_5SO_2$ ). Смесью эквивалентных к-т I и стифниновой к-ты получен стифнат I, т. пл. 141–142° (из бзл.), который дополнительно охарактеризован титрованием щелочью. Р-р 0,5 моля I в 300 мл  $CH_3OH$  насыщали 0,63 моля  $HCl$ -газа (определяли по привесу), смесь нагревали 25 час., упаривали, выделяли гидрохлорид  $NH_2(CH_2)_5COOCH_3$  (IV), выход 80%, т. пл. 121–122° (из бзл.); пикрат, т. пл. 120,2–121,2° (из дихлорэтана). Смесь 0,1 моля некристаллизованного IV, 0,1 моля  $ClC_6H_4(NO_2)_2$  и 27,2 г  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  нагревали 48 час. при 100° до исчезновения р-ции на  $ClC_6H_4(NO_2)_2$ , добавляли 5,3 г соды и нагревали 1 час, реакционную смесь разбавляли водой, экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промывали 2%-ным р-ром щелочи, водой, упаривали, добавляли спирт, выделяли метиловый эфир II [ $R = 2,4-(NO_2)_2C_6H_3$  (V)], выход 77,5%, т. пл. 64–64,5° (из сп.). Гидролизом V спирт. щелочью получена II [ $R = 2,4-(NO_2)_2C_6H_3$  (VI)], выход 83%, т. пл. 132–134° (из сп., затем бзл.). К 16,8 г гидрохлорида II ( $R = H$ ) в небольшом кол-ве спирта добавляли 54,4 г  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  и р-р 20,2 г  $ClC_6H_4(NO_2)_2$  в спирте, смесь нагревали, подкисляли 5%-ным р-ром

соды, извлекали VI, выход 82%. Действием  $NH_3$  на р-р VI в  $CH_3OH$  получен амид VI, т. пл. 126,3–126,6°. Амид VI при 20° протекает за 120 час. Циклизация 0,02 моля VI при нагревании с 11,9 г  $SOCl_2$  (100° 5 час., а затем 150–160°) получено не кристаллизующееся в-во. Ацилированием II ( $R = H$ ) бензолсульфохлоридом получена II ( $R = C_6H_5SO_2$ ), выход 75%, т. пл. 120–121° (из 25%-ного сп.); метиловый эфир, (этерификация  $CH_3OH$  в присутствии  $H_2SO_4$ ), выход 95%, не кристаллизуется при т-ре –80°; амид, выход 42,5%, т. пл. 102,5–104° (из бензола). Из II ( $R = H$ ) и  $n-CH_3CONHC_6H_4SO_2Cl$  выделена II ( $R = n-CH_3CONHC_6H_4SO_2$ ), выход 78%, т. пл. 148,5–149° (из 40%-ного сп.). 0,02 моля II ( $R = C_6H_5SO_2$ ) циклизовали в присутствии 11,8 г  $SOCl_2$  при нагревании (100°) до прекращения выделения  $HCl$ , реакционную смесь упаривали, растворяли в ацетоне, обрабатывали щелочью, разбавлением водой выделяли III, выход 54%, т. пл. 121,5–122,5° (из бзл.-гексана), дает депрессию с II ( $R = C_6H_5SO_2$ ). В. Тынянский 60882. Ион триметилсульфония. Кун, Тришманн (Trimethyl-sulfoxonium-ion. Kuhn Richard, Trischmann Heinrich), Liebigs Ann. Chem., 1958, 611, № 1–3, 117–121 (нем.).

Диметилсульфоид (I) образует при длительном кипячении с  $CH_3J$  соль  $[(CH_3)_2SOX]^+$  (II), где  $X = I$  (IIa). Выход IIa 25 г из 6 г I. При 140°/12 мм IIa распадается на исходные в-ва. IIa восстанавливается  $HJ$  в  $(CH_3)_3SJ_3$ , а обменными р-циями с  $KCl$ ,  $KJ$ ,  $Ag_2O$  и т. д. может быть превращен в другие II, напр. II,  $X = Cl$  (т. разл. 210°, ядовит),  $J_3$ ,  $OH$ ,  $(C_6H_5)_3P$  (т. пл. 195°), остаток пикриновой (т. разл. ~210°), фосфорновольфрамовой, фосфорномолибденовой к-ты. II,  $X = OH$ , поглощает  $CO_2$  воздуха и превращается в карбонат. При нагревании с хинолином (130°) IIa дает 94% йодистого N-метилхинолина; II,  $X = Cl$ , с пиридином при 115° образует 97% хлористого N-метилпиридиния, а с  $n$ -нитрофенолом [20°,  $HCON(CH_3)_2$ ,  $Ag_2O$ ] 78%  $n$ -нитроанизола. Приведены ИК-спектры IIa,  $(CH_3)_3SJ$  и  $(CH_3)_3SO$ . Г. Кондратьев 60883. Эфиры тиокарбонных кислот и родственные соединения. Брауде (Thiocarboxylic esters and related compounds. Braude George), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1675–1678 (англ.).

Синтезированы эфиры тиоловых (ТЭ) и тионовых к-т и исследована их полимеризация. ТЭ получены взаимодействием ненасыщ. хлорангидридов с меркаптидами Pb. При действии на ТЭ УФ-света, а также при нагревании ТЭ [60°, 130, с 1%-ной  $(C_6H_5CO)_2O$  или без нее] полимеризуются только тиоакрилаты и тиометакрилаты. Галотионпропионаты синтезированы действием  $H_2S$  на галопронионимидаты. Термич. устойчивость последних падает с увеличением числа атомов галогена, а также при переходе от  $Cl$  к  $Br$ . Гидролиз ТЭ под действием  $NaOH$  или  $NaSH$  не приводит к тиокислоте, а к к-те и меркаптану или же к полимеру. При взаимодействии  $CH_2 = CHCOCl$  (I) и  $CH_2 = C(CH_3)COCl$  (II) с  $NaSH$  образуются полимеры, имеющие тот же элементарный состав, что и соответствующие тиокислоты; в случае I вероятное строение полимера  $CH_2 = CHCOS(CH_2CH_2COS)nCH_2CH_2COSH$  ( $n = 5-7$ ). К 0,11 моля взвеси свежеприготовленного  $(C_2H_5S)_2Pb$  в 200 мл безводн. эфира за 2–3 часа при 10–20° прибавляют 0,2 моля II, перемешивают еще 1 час, фильтруют, к фильтрату, после удаления р-р-теля, прибавляют 1% гидрохинона и перегоняют, выделяют  $CH_2 = C(CH_3)COSC_2H_5$ , выход 57%, т. кип. 50–51°/13 мм. Аналогично синтезируют (перечислены ТЭ, т. кип. в °C/мм):  $CH_2 = CHCOSC_2H_5$  (III) (выход 53%), 65/100;  $CH_2 = CHCOSC_2H_5$ , 58/30;  $CH_2 = C(CH_3)COSC_2H_5$ , 58/36;  $CH_3CH = CHCOSC_2H_5$ , 74–75/20, 66–67/13;  $C_6H_5CH = CHCOSC_2H_5$ , 290/752, 171–173/21, 129–130/0,5.



К 10 г III в  $\text{CCl}_4$  прибавляют 15,5 г  $\text{Br}_2$ , перегоняют, выделяют  $\text{CH}_2\text{BrCHBrCOSCH}_3$ , т. кип.  $92^\circ/13$  мм. Хлоргидраты метил- $\beta$ -хлорпропионимидата (IV) и этил- $\beta$ -хлорпропионимидата синтезируют по методу Клемо (Clemo, J. Chem. Soc., 1928, 729), выход хлоргидрата IV 88%. В р-р 1 моля акрилонитрила в 250 мл безводн. эфира пропускают сухой HBr; бромгидрат этил- $\beta$ -бромпропионимидата переосаждают эфиром из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , выход 72%, т. пл.  $110^\circ$  (разл.).  $\alpha, \beta$ -Дихлорпропионитрил в безводн. спирте насыщают сухим HCl, выделяют хлоргидрат этилдихлорпропионимидата. Эфирные р-ры галогидропропионимидоэфиров готовят, суспендируя 0,5 моля галогидрида галопронионимидоэфира в 500 мл безводн. эфира, и обрабатывают при  $-40^\circ$  охлажд. 40%-ным  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Эфирный р-р IV (из 0,5 моля хлоргидрата) насыщают  $\text{H}_2\text{S}$ , перегонкой фильтрата получают  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CSOCH}_3$ , выход 61%, т. кип.  $63-65^\circ/13$  мм. Аналогично синтезируют  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CSOC}_2\text{H}_5$ , т. кип.  $81-83^\circ/20$  мм,  $55-56^\circ/3$  мм,  $d_4^{20}$  1,133, и  $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CSOC}_2\text{H}_5$ , т. кип.  $121-124^\circ/15$  мм. 1,1 моля безводн. NaHS суспендируют в 250 мл эфира и при  $< 20^\circ$  прибавляют 1 моль I, перемешивают 1 час, фильтруют, осадок экстрагируют водой и сушат. 10 г в-ва экстрагируют последовательно (нагревание)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ . При охлаждении выделяются осадки: из  $\text{CH}_3\text{OH}$  M-316, т. пл.  $87-88^\circ$ , из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  M-542, т. пл.  $118-120^\circ$ , из  $\text{C}_6\text{H}_6$  3 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OS}$ , и нерастворимый остаток, т. пл.  $130-135^\circ$ . 0,5 моля II и 0,6 моля NaHS взаимодействуют в 250 мл эфира при  $\sim 20^\circ$ , экстрагируют бензолом, неизвлекаемый остаток  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OS}$ .

Е. Караулова  
60884. Некоторые эфиры тиогликолевой кислоты и дитиодиксусной кислоты. Номура (Some esters of thioglycolic acid and dithiodiacetic acid. Nomura Yujiro, Scient. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 1957, 7, № 2, 197-202 (англ.))

С целью исследования физиологич. активности синтезированы некоторые эфиры тиогликолевой (I к-та) и дитиодиксусной (II к-та) к-т. Эфиры алифатич. первичных спиртов и к-т получены прямо из спиртов и к-т кипячением в присутствии небольшого кол-ва конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Большинство вторичных и третичных спиртов и фенолов не этерифицируются этим методом. Хлорангидрид или ангидрид I и II не получены вследствие разложения при перегонке в вакууме. Хлорангидрид не устойчив в основных р-рителях, напр., пиридине. Попытки получить этим методом из I и  $\beta$ -нафтола (III)  $\text{HSCH}_2\text{COOR}$  (IV R =  $\beta$ -нафтил) оказались безуспешны. Последний получен взаимодействием дихлорангидрида II и III в сухом  $\text{C}_6\text{H}_6$  с последующим восстановлением  $\text{SnCl}_2$  в HCl-к-те. Получены тиогликоляты различных в-в, имеющие растянутые т-ры плавления, вследствие частичного окисления меркаптогрупп в дисульфиды. 9,5 г  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  в 45 мл воды нейтрализовали 5,3 г безводн.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и добавляли р-р 25 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в 30 мл воды, смесь нагревали ( $100^\circ$ , 1 час), затем прибавляли небольшими порциями при размешивании 12,7 г  $\text{I}_2$ , охлаждали до  $20^\circ$ , подкисляли конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и экстрагировали эфиром, упаривали и добавляли 10 мл ацетона и 100 мл толуола, выделяли II, выход 76,9%, т. пл.  $105-106^\circ$  (из толуола). Смесь 3,6 г II и 8 г  $\text{SOCl}_2$  при  $50-60^\circ$  нагревали 1 час (до прекращения выделения HCl и  $\text{SO}_2$ ), избыток  $\text{SOCl}_2$  удаляли в вакууме, к остатку добавляли р-р 5,8 г III в 15 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и кипятили 2 часа ( $100^\circ$ ) до прекращения выделения HCl, при  $20^\circ$  отфильтровывали  $(\text{ROOCCSH}_2)_2$  (V R =  $\beta$ -нафтил), выход 57,5%, т. пл.  $128^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Смесь 1 г V, 0,5 г безводн.  $\text{SnCl}_2$ , 7 мл конц. HCl и 10 мл спирта оставляли 3 часа при  $20^\circ$ , нагревали 30 мин. ( $50-60^\circ$ ), затем добавляли воду и экстрагировали эфиром, перегонкой и хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяли IV, выход 40%, т. пл.  $113-$

$119^\circ$  (из бал.-петр. эф.). К смеси 1,5 г эстрона, 5 г I в 20 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляли 1 г амберлита IR-120, кипятили несколько часов, выделяли эстрон-3-тиогликолят (VI), выход 1,1 г, т. пл.  $158-174^\circ$  (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ -петр. эф.). К 1 г VI в 20 мл спирта прибавляли по каплям 0,4 г  $\text{I}_2$  при размешивании, затем добавляли 60-80 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и смесь обрабатывали р-ром  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , перегонкой органич. слоя выделяли 0,9 г эстрон-3-дитиодиацетата, т. пл.  $194-195^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично из эстрадиола нагреванием при  $150-160^\circ$  получены эстрадиол-17-тиогликолят (VII), выход 96%, т. пл.  $170,5-177^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), и из последнего — эстрадиол-17-дитиодиацетат (VIII), выход 90%, т. пл.  $247-248^\circ$  (из бал.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ), их производные: 3-бензоил-VII, выход 92%, т. пл.  $128-136^\circ$  (из сп.) и 3-бензоил-VIII, выход  $\sim 100\%$ , т. пл.  $153,5^\circ$  (из сп.). В. Тынянкина  
60885. Приготовление гексадекансульфоната. Юе Цзя-вэй, Гаофэнцза тунсюнь, 1957, 1, № 3, 175 (кит.).

Взаимодействием 121 г цетилового спирта с 36 мл хлорсульфонислоты в 240 мл  $\text{CCl}_4$  при  $10^\circ$  получена гексадекансульфокислота в виде Na-соли, выход 45%, т. пл.  $176-192^\circ$ . Излагается метод анализа продукта и приготовления цетилового спирта. Чень Чан-бай

60886. Антиметаболиты. I. Синтез и свойства сульфоновых кислот — аналогов  $\delta$ -аминолевулиновой кислоты. Деникер, Дрюэ (Antimetaboliten. I. Synthese und Eigenschaften von Sulfonsäure — Analoga der  $\delta$ -Aminolävulinsäure. Daeniker H. U., Druey J.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2148-2156 (нем.)  
Синтезированы аналоги  $\delta$ -аминолевулиновой к-ты (I):  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (II)  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{H}$  (III). II и III, в отличие от I, устойчивы в свободном виде, так как образуют внутренние соли; их аминогруппа не дает солей с минер. к-тами. Мало вероятно, что II и III будут вступать во взаимодействие с ферментами как вступает I. К 1,14 моля  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$  (IV) прибавляют при охлаждении 1,58 моля  $\text{CH}_3\text{COSH}$ . Через  $\sim 12$  час. перегоняют, выделяют  $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , выход 58%, т. кип.  $115-116^\circ/0,3$  мм, т. пл.  $52-53^\circ$ , кипятят 2 часа с 200 мл  $\text{SOCl}_2$ , перегоняют  $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$  (V), выход 64%, т. кип.  $91^\circ/12$  мм. К  $\sim 1,2$  моля  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в эфире при сильном охлаждении прибавляют 0,32 моля V в 200 мл абс. эфира, через 0,5 часа насыщают HBr-газом, отгоняют р-ритель в вакууме, добавляют 100 мл эфира, вновь отгоняют досуха, получают неустойчивый  $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{Br}$ , прибавляют 250 мл абс.  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , перемешивают в вакууме 0,5 часа, при  $0^\circ$  постепенно прибавляют 0,31 моля фталимида калия. Через  $\sim 12$  час. фильтруют, выпаривают (вакуум), обрабатывают водой и  $\text{CHCl}_3$ , отгоняют  $\text{CHCl}_3$ , выделяют 4-фталимидо-3-кето-1-ацетилмеркаптобутан (VI), выход (неочищ.) 59%, т. пл.  $117-118^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Суспензию 0,245 моля VI в 300 мл воды и 600 мл конц. HCl (к-та) перемешивают  $\sim 12$  час., затем при  $0^\circ$  прибавляют 0,253 моля  $\text{KClO}_3$  в 300 мл воды, через  $\sim 12$  час. отфильтровывают ( $0^\circ$ ), выделяют 4-фталимидо-3-кетобутансульфохлорид (VII), выход 80%, т. пл.  $160-161^\circ$  (разл.; из бал.). К 0,172 моля VI в 400 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прибавляют 50 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , осторожно нагревают, наступает бурная р-ция, охлаждают и нагревают  $1,5$  ( $\sim 100^\circ$ ), прибавляют 20 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ , нагревают 3 часа ( $\sim 100^\circ$ ), выпаривают в вакууме, остаток кипятят с 500 мл HCl-к-ты (1:1)  $\sim 12$  час., фильтруют ( $0^\circ$ ), выпаривают, растворяют в воде и прибавляют  $\text{CH}_3\text{OH}$ , осаждают II, выход (неочищ.) 67%, т. пл.  $228-230^\circ$  (из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); фенилгидразон, выход (неочищ.) 87%, т. пл.  $178^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); семикарбазон, выход (неочищ.) 98%, т. пл.  $187-188^\circ$  (разл.; из воды); тиосемикарбазон, выход (неочищ.) 75%, т. пл.  $224-225^\circ$  (разл.);

кетазин, выход 95%, т. пл. 220° (разл.; из сп. + вода). К 10 г II и 12 г  $\text{NaHCO}_3$  в 50 мл воды при 0° прибавляют 18 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_5$ , выделяют  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCONHCH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$  (VIII), выход (неочищ.) 38%, т. пл. 212–215° (разл.). К сухому р-ру  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}$  (из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}$  и  $\text{HCl}$ -к-ты) в  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  прибавляют IV, через ~ 12 час. получают  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$  IX выход (неочищ.) 80%, т. кип. 160–164°/0,1 мм, т. пл. 47–51. К 46,2 г IX в 250 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют 60 г  $\text{ClCOCOC}_6\text{H}_5$ , через ~ 12 час. перегоняют  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$  (X), выход 86%, т. кип. 111–112°/0,1 мм. К ~ 1,5 моля  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в эфире прибавляют за 1,5 часа при –5° 0,452 моля X в 250 мл абс. эфира, затем за 0,5 часа (охлаждение) насыщают НВГ-газом, удаляют р-ритель в вакууме, выделяют  $\text{BrCH}_2\text{COSC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$  (XI), выход 79%, т. пл. 62–63°. К 0,2 моля XI в 200 мл абс.  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  прибавляют 0,195 моля фталимида калия, перемешивают (60°, 1 час), фильтруют (0°). Остаток обрабатывают водой, отфильтровывают 4-фталимидо-3-кето-1-бензоилмеркаптобутан (XII), выход (неочищ.) 57%, т. пл. 169–170° (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Так же, как из VI, из XII получен VII, выход 75%. К 0,14 моля XII в 500 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прибавляют 50 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  (нагревают 3 часа, ~ 100°), прибавляют еще 20 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  и нагревают 3,5 часа. Обрабатывают водой, выпаривают дистра (вакуум), остаток растворяют в ацетоне (очистка углем, целитом), эфиром осаждают сначала масло, которое отбрасывают, затем кристаллы 4-фталимидо-3-кетобутансульфокислоты, XIII выход 66%, т. пл. 112–116°; К-соль, т. пл. > 250°; Аг-соль, т. пл. 252–255° (разл.) (из  $\text{CH}_3\text{OH}$  + ацетон). Р-р 20 г XII в 200 мл разб.  $\text{HCl}$ -к-ты (1:1) обрабатывают так же, как солянокислый р-р при получении II из VI, получают II, выход 75%. Из 1,16 моля  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  и 1,47 моля  $\text{CH}_3\text{COSH}$  получают  $\text{CH}_3\text{COSC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$  выход 72%, т. кип. 100°/0,1 мм, из 40 г которого и 40 г  $\text{ClCOCOC}_6\text{H}_5$  синтезируют  $\text{CH}_3\text{COSC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$  выход 85%, т. кип. 96°/16 мм, из которого получают 5-фталимидо-4-кето-2-ацетилмеркаптопентан (XIV), выход (неочищ.) 64%, т. пл. 66–70° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); XIV превращают в III, выход 34%, т. пл. 257° (разл.; из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Приведены данные ИК-спектров II, VI–VIII, XI и XIII. Е. Караулова 60887. Строение стеркуловой кислоты. Брук, Смит (Structure of sterculic acid. Brooke D. G., Smith J. C.), Chemistry and Industry, 1958, № 4, 103 (англ.)

Синтетическая DL-цис-ω-(2-н-октилциклопропил)-октановая к-та идентична дигидростеркуловой к-те, полученной восстановлением стеркуловой к-ты (I). Это опровергает предположение ранее (см. РЖХим, 1955, 49070) строение I, при котором восстановление I должно приводить к ω-(2-н-тексилциклопропил)-декановой кислоте.

Т. Итальянская 60888. Строение органических соединений. Изомеризация алкилзамещенных 2-винил-2,3-дигидрофурана в карбонильные производные циклопентана. В и м а н, Т х и Т х у а н ь (Chimie organique structurale. Isomérisation des dérivés alcoyles du vinyl-2,3-dihydro-2,3-furanne en produits cyclopentène 1-carbonyles. Wiemann Joseph, Thi Thuan Sa-Le, m-m), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 199–203 (франц.) 2,3,3,5-тетраметил-2-изобутирил-2,3-дигидрофуран при нагревании с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в атмосфере  $\text{N}_2$  (24 часа при 50°) превращается в смесь 1,3,3,4,4-пентаметил-2-ацетилциклопентана-1 (I) [т. кип. 96–97°/14 мм; семикарбазон (СК), т. пл. 165–166°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 109–110°] и 2,2,3,3,5-пентаметил-1-ацетилциклопентана-4 (II), т. кип. 92–93°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,4570,  $d_4^{20}$  0,972; СК, т. пл. 134–135°; ДНФГ, т. пл. 79–79,5°. Механизм этой р-ции состоит, по мнению авторов, в гетеролитич. размыкании  $\text{C}_2$ –О-связи с

промежуточным образованием 1-формил-2,3,3-триметил-2-изобутирилциклопропана, который затем превращается в смесь I и II. 3-метил-2-пропенил-2,3-дигидрофуран (III) (20 г) при нагревании с 10 г безвод.  $\text{CuSO}_4$  (24 часа, 140°) образует смесь транс-2,3-диметил-1-формилциклопентана-1 (транс-IV) (выход 6,5 г, т. кип. 58–60°/12 мм,  $n_D^{18}$  1,472,  $d_4^{18}$  0,92; ДНФГ, т. пл. 160–160,5° (из бал.-петр. эф.), и цис-IV, выход 3,5 г, т. кип. 61–63°/12 мм,  $n_D^{18}$  1,465; ДНФГ, т. пл. 155–156° (из петр. эф.-бал.). Существование транс- и цис-изомеров IV объясняется, по-видимому, выходом СНО-группы из плоскости цикла вследствие пространственными препятствий, связанных с соседней  $\text{CH}_3$ -группой. Цис-IV при обработке  $\text{CuSO}_4$  в эфире (120 час.) превращается в транс-IV. Смесь транс- и цис-IV получается при аналогичной обработке α'-окси-α'-пропенил-β'-метилтетрагидрофурана (V) (7 суток при 35°, затем 24 часа при 140°). Если V выдерживать 7 суток при 35°, то получается III. Строение II подтверждается тем, что при окислении  $\text{NaBrO}$  с последующим озонолизом образуется к-та, т. пл. 101–102°, являющаяся, по-видимому, 2,2,3,3-тетраметил-4-окси-4-карбоксипентандиовой 1,5 к-той. Строение транс-IV подтверждается при аналогичной обработке α'-окси-α'-пропенил-1-илкарбоновую к-ту, выход 60%, т. кип. 85–87°/0,1 мм, которая при гидрировании над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) превращается в транс-2-цис-3-диметилциклопентанкарбоновую к-ту (VI), т. кип. 115–117°/10 мм, 120–122°/14 мм,  $n_D^{18}$  1,450,  $d_4^{21,5}$  1,06; амид, т. пл. 172,5–173,5. VI получается также гидрированием транс-IV над скелетным Ni с образованием 1-оксиметил-транс-2-цис-3-диметилциклопентана [т. кип. 82–83°/11 мм,  $n_D^{18}$  1,450,  $d_4^{18}$  0,897; фенилуретан (ФУ), т. пл. 85–86°] с последующим окислением  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Строение цис-IV подтверждается образованием при его гидрировании 1-оксиметил-цис-2-цис-3-диметилциклопентана (т. кип. 85–86°/10 мм,  $n_D^{18}$  1,460,  $d_4^{18}$  0,918; ФУ, т. пл. 91–92°), окислением которого  $\text{Ag}_2\text{O}$  получена цис-2-цис-3-диметилциклопентанкарбоновая к-та (VII), т. кип. 122–123°/12 мм; амид, т. пл. 150–151°. 1,2-дипропенилгликоль (VIII) дегидратируется над  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 280–300°, образуя 4-формилпентадиен-2,4 (IX) (выход 60%, т. кип. 70–72°/12 мм,  $n_D^{18}$  1,487,  $d_4^{19}$  0,94; СК, т. пл. 108–109°; ДНФГ, т. пл. 162–162,5°), окислением которого  $\text{Ag}_2\text{O}$  получена 2-пропенилпентен-2-овая-1 к-та, т. кип. 135–137°/15 мм; последняя при гидрировании превращается в α-пропилвалериановую к-ту, т. кип. 120–121°/14 мм,  $n_D^{24,5}$  1,425,  $d_4^{24,5}$  1,1; амид, т. пл. 123–124°. IX при гидрировании над скелетным Ni превращается в β,β-дипропенилэтиловый спирт, т. кип. 80–82°/12 мм,  $n_D^{21}$  1,43,  $d_4^{21}$  0,9; ФУ, т. пл. 37–38°. Если дегидратацию VIII над  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проводить при т-ре > 320°, то образуется смесь, разгонкой которой выделен 2,3-диметил-1-формилциклопентен-5 (X), т. кип. 65–67°/12 мм,  $n_D^{23}$  1,4675,  $d_4^{23}$  0,95; СК, т. пл. 187–188°. Гидрированием X над скелетным Ni получен, по-видимому, цис-2-транс-3-диметил-1-оксиметилциклопентан, т. кип. 75–77°/12 мм,  $n_D^{22,5}$  1,435,  $d_4^{22,5}$  0,91; ФУ, т. пл. 144–145°. Окислением X с помощью  $\text{Ag}_2\text{O}$  получена 2,3-диметилциклопентен-5-карбоновая к-та (т. кип. 75–78°/0,2 мм,  $n_D^{22}$  1,49,  $d_4^{22}$  1,0), которая при гидрировании превращается, по-видимому, в цис-2-транс-3-диметилциклопентанкарбоновую к-ту, отличную от VI, т. кип. 120–121°/12 мм,  $n_D^{20,5}$  1,45,  $d_4^{20,5}$  1,05; амид, т. пл. 106–107°. Подобно VIII, 1,2-дивинилгликоль дегидратируется над  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 280–300°, образуя 1-формилциклопентен-1 (XI) (т. кип. 48–50°/12 мм,  $n_D^{18}$  1,4812), гидрированием которого над скелетным Ni получен оксиметилциклопентан, т. кип. 66–68°/12 мм,  $n_D^{25}$  1,447,  $d_4^{25}$  0,9; ФУ, т. пл. 103,5–104° (из бал.-петр. эф.). Приведены УФ-спектры II, цис- и транс-IV, IX–XI, ИК-спектры амидов VI и VII. В. Дашуни



60889. Новый пример расширения цикла при реакции нитроциклоалканов с алюмогидридом лития. Ля, Лант, Рагг, Барбер (A new ring enlargement: reaction of nitrocycloalkanes with lithium aluminium hydride. Lee G. E., Lunt E., Wragg W. R., Barber H. J.), Chemistry and Industry, 1958, № 14, 417—418 (англ.)

Показано, что при восстановлении третичных нитроциклоалканов (НЦА)  $\text{LiAlH}_4$  наряду с соответствующими первичными аминами получают вторичные амины, образующиеся в результате расширения цикла. 1-метил-1-нитроциклопентан (I) при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  наряду с 1-метилциклопентиламином (II) [выход 41%, т. кип. 110—130°/765 мм; хлоридат, т. пл. 269—270° (разл.)] образует 2-метилпиперидин (III), выход 37,5%, т. кип. 118—120°/760 мм; шкрат, т. пл. 132—133° (из воды). II и III разделены обработкой  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHO}$ . Восстановление гомологов I с большими циклами также приводит ко вторичным аминам, но с меньшими выходами. Для получения максим. выходов вторичных аминов эфирный р-р  $\text{LiAlH}_4$  прибавляют к р-ру НЦА, а не наоборот, как обычно. В отличие от третичных НЦА, восстановление вторичных НЦА (нитроциклопентана, нитроциклогексана, 9-изонитрофлуорена)  $\text{LiAlH}_4$  протекает без расширения (или с незначительным расширением) цикла.

Л. Хейфиз

60890. О каталитических превращениях диалкилзамещенных циклогексана под давлением водорода. Шуйкин Н. И., Черкашин М. И., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 3, 373—374

Изучены превращения 1-метил-4-изопропилциклогексана (I) и 1-метил-4-н-пропилциклогексана (II) при 450° и давлении 20 ат в  $\text{H}_2$  в присутствии 0,5%-ной  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5%-ной  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  и чистых  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  (объемная скорость пропускания углеводорода 0,5 час<sup>-1</sup>, мол. отношение  $\text{H}_2$ /углеводород 4:1). II в этих условиях над 0,5%-ной  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  превращается в толуол, *n*- и *m*-ксилолы (всего 12,1%), 1-метил-4-н-пропилбензол (III) (36,5%), смесь метилэтилбензолов (8,8%), диметилэтилбензолов (8,8%) и нерасшифрованных парафиновых углеводородов (13,8%), а над 0,5%-ной  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  претерпевает только дегидрирование с образованием III (74,3%). Чистая  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в небольшой степени также проводит дегидрирование и дезалкилирование I, а чистая  $\text{ZrO}_2$  не вызывает изменения I. I (т. кип. 170,2°/750 мм,  $n_D^{20}$  1,4395,  $d_4^{20}$  0,8009) и II синтезированы взаимодействием 4-метилциклогексанола (IV) с *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  или соответственно *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  с последующими дегидратацией образующегося спирта и гидрированием. IV получен гидрированием *n*-крезола с последующим окислением. II впервые удалось получить в виде *цис*- и *транс*-форм; *цис*-II, т. кип. 174—174,5°/753 мм,  $n_D^{20}$  1,4404,  $d_4^{20}$  0,8003; *транс*-II, т. кип. 171,2°/740 мм,  $n_D^{20}$  1,4359,  $d_4^{20}$  0,7910. Л. Хейфиз

60891. Термический распад 2,2,6,6-тетраметилциклогексанола. Млезива (Thermické štěpení 2,2,6,6-tetramethylolcyclohexanolu. Mleziva Josef), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2090—2093 (чешск.)

Пиролиз 2,2,6,6-тетра-(оксиметил)-циклогексанола (285 г) в присутствии 1,8% Са-солей (65 мин. при 192—250°) приводит к 1-формил-3-метилциклогексену-1 (I) [выход 54,5 г, т. кип. 79°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,5520,  $d_4^{20}$  1,0218; семикарбазон (II), т. пл. 210° (из сп.)] и водн. слою (66,7 г), содержащему 55,6% воды, 15,06%  $\text{CH}_2\text{O}$  и 39%  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Кипячением I с  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и спирта получен диэтилацеталь I (III), т. кип. 67—69°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4806,  $d_4^{20}$  0,9335. Строение I подтверждено окислением 67%-ной  $\text{HNO}_3$  при 50—80° в глутаровую к-ту, а также восстановлением II по Кижнеру-Вольфу в 2-метиленидцикло-

[0,1,4]-гептан (IV) [выход 6,8 г (из 37,5 г II), т. кип. 133—137°/745 мм,  $n_D^{20}$  1,4895,  $d_4^{20}$  0,8402], который при дегидрировании над 10%-ным  $\text{Pd}/\text{C}$  (280—300° в токе  $\text{CO}_2$ ) образует *m*-ксилол, идентифицированный окислением в изоталевую к-ту. Приведены УФ-спектры I, III, IV и ИК-спектр IV. J. Kušera

60892. Новая перегруппировка двух  $\gamma$ -бензоилоксициклоалканов. Йейтс, Андерсон (A novel rearrangement of two  $\gamma$ -benzoyloxycycloalkanes. Yates Peter, Anderson Charles D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1264—1265 (англ.)

Обработка 4-бензоилоксициклогексанола (I), т. пл. 63—64,5°, *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  (1,1 моля) в *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  сопровождается перегруппировкой и приводит к  $\beta$ -(2-бензоилциклопропил)-пропионовой к-те (II), выход 53%, т. пл. 67—68°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) метилового эфира II(III), т. пл. 161—162° и 172—173°. Строение II подтверждено ИК- и УФ-спектрами, а также превращением в *Na*-соль 7-фенил-7-оксо-4-оксигептановой к-ты (IV-к-та) при обработке  $\text{ZnCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с последующим щел. гидролизом. IV при окислении  $\text{CrO}_3$  в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  дает 4,7-диоксо-7-фенилгептановую к-ту (V), идентичную с заводским образцом. Перегруппировка I в II протекает, по видимому, через 2-бензоил-4-оксициклогексанон и  $\gamma$ -лактон IV (VI). Восстановление V  $\text{NaBH}_4$  приводит к  $\gamma$ -лактону 4,7-диоксо-7-фенилгептановой к-ты (VII),  $n_D^{20}$  1,5390, который при окислении  $\text{CrO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  дает VI, т. пл. 75—76°. Подкисление *Na*-соли IV также приводит к VI, который при обработке *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  в условиях перегруппировки превращается с выходом 64% в II. Обработка 4-бензоилоксициклогептанола (VIII),  $n_D^{20}$  1,5363, *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  также сопровождается перегруппировкой и приводит к  $\gamma$ -(2-бензоилциклопропил)-масляной к-те (IX), выход 58%, т. кип. 65—75° (т-ра бани)/10<sup>-3</sup> мм,  $n_D^{20}$  1,5416; семикарбазон, т. пл. 133,5—135°; ДНФГ этилового эфира IX (X), т. пл. 127,5—128,5°. Приведены ИК-спектры I—III, VI—X и УФ-спектры II, III, IX, X. Л. Хейфиз

60893. Циклоалифатические кислоты, обладающие холеретической активностью. Майяр, Бенар, Морен (Acides cycloaliphatiques doués d'activité cholérétique. Maillard Jacques, Benad, M., m-lle, Morin Robert), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 244—248 (франц.)

С целью исследования зависимости между строением *в-ва* и его холеретич. активностью (ХА) синтезированы к-ты общей ф-лы  $\text{RR}'\text{CHCOOH}$  (I) (где R — алкил или  $\text{C}_6\text{H}_5$ , а R' — циклоалкил, окси- и ацетоксициклоалкил), а также некоторые другие к-ты и определена их ХА. Показано, что наибольшее влияние на ХА оказывает R; токсичность I возрастает с увеличением числа С-атомов R. I получены из циклоанов и эфиров  $\alpha$ -бромзамещ. к-т по Реформатскому. Омыление полученных эфиров I производилось либо 4-часовым кипячением с 5%-ным избытком водно-спирт. *NaOH* (метод А), либо эквимольным кол-вом  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  и воды в абс. спирте (метод Б). Перечисляются R', R, выход этилового эфира I в %, его т. кип. в °C/мм, выход I в % (считая на эфир I), т. пл. в °C I, ХА I в % по отношению к ХА дегидрохоловой к-ты, испытанной на крысах при внутривенном введении 50 мг/кг, то же в случае 100 мг/кг: 1-оксикциклогексил, H, 64,5, 108—111/9, 82 (А), 62—63, 75, 91; 1-оксикциклогексил,  $\text{CH}_3$ , 56, 120—121/10, 90 (Б), 60—61, 234, 233; 1-оксикциклогексил,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 50—60, 123—125/8 и 130—131/12, 65—67 (А) и 48 (Б), 81—82 (т. кип. 138—140°/0,5 мм), 275, 264; 1-оксикциклогексил, *n*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , 56,5, 147—148/10, 61,5 (А), 71, 287, 380; 1-оксикциклогексил,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , —, —, 74, 135, 238, 233; 4-метил-1-оксикциклогексил,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 62—66, 138—139/12, 65 (А) и 10,5 (Б), 96—97, 323, 257; 3-метил-1-оксикциклогексил,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 59, 133—134/10, 76,5 (А), 85—86, 346, 316; 1-ацето-

ксициклогексил,  $C_6H_5$ , —, —, 33, 66—68, 304, 310; 1-оксициклопентил,  $C_2H_5$ , 43,5, 118—120/15, 77,5, (A), 64—66 (моногидрат), 275, 219; циклогексен-1-ил, H, —, —, —, 36—37, 38, 44; циклогексен-1-ил,  $C_2H_5$ , —, —, 81 (A), — (т. кип. 118—120°/0,3 мм), 187, 210; циклогексил, H, —, —, —, 73, —; циклогексил,  $C_2H_5$ , —, —, —, 200, —; 2-оксициклопентил,  $C_2H_5$ , —, —, —, 50—51, 246, 167. ХА  $\alpha$ -циклогексиденмасляной к-ты (II) равна для 50 мг/кг 234%; ХА 1-оксициклогексанкарбоновой к-ты и 1,3,4,5-тетраоксициклогексанкарбоновой к-ты для 100 мг/кг  $\neq 0$ . I (где  $R = C_6H_5$ ,  $R' = 1$ -оксициклогексил) получена из 0,225 моля  $C_6H_5CH_2COONa$ , 0,4 г атома Mg и 0,3 моля *изо*- $C_3H_7Br$  в эфире (кипение 1 час) с последующей обработкой смеси 0,24 моля циклогексанона (III) (3 часа кипения, затем 12 час. при  $\sim 20^\circ$ ), выход 93%. II получена омылением этилового эфира  $\alpha$ -(1-оксициклогексил)-масляной к-ты (IV) с последующей дегидратацией, образовавшейся к-ты с помощью  $(CH_3CO)_2O$  (3 часа,  $150^\circ$ ), выход II 0,6 г (из 3 г эфира), т. пл. 62—63°; I, где  $R' =$  циклогексен-1-ил,  $R = C_2H_5$  (V), получена следующим путем: а) дегидратацией IV над  $KHSO_4$  (2 часа,  $150^\circ$ ) либо с  $P_2O_5$  в  $C_6H_6$  (6 час. кипения) с образованием этилового эфира V (выход 42—45%, т. кип. 108—110°/13 мм) и последующим омылением водно-спирт. NaOH; б) взаимодействием III с малонового эфиром в присутствии  $ZnCl_2$ ,  $C_6H_5NH_2$  и  $(CH_3CO)_2O$  (120—125°, 86 час.) получен диэтиловый эфир циклогексен-1-илмалоновой к-ты (VI, VII-к-та) (т. кип. 97—110°/0,2 мм), который при 6-часовом кипячении с  $C_2H_5Br$  в присутствии  $C_2H_5ONa$  превратился в диэтиловый эфир циклогексен-1-илэтилмалоновой к-ты (т. кип. 103—105°/0,2 мм); последний при омылении и декарбоксилировании ( $180^\circ$ , 2 часа) переходит в V, выход 87%. Омылением VI получена VII, т. пл.  $145^\circ$ , которая при  $180^\circ$  превращается в I (где  $R' =$  циклогексен-1-ил,  $R = H$ ), выход 48%. Синтезированы также этиловый эфир I (где  $R' = 1$ -окси-2-метилциклогексил,  $R = C_2H_5$ ), выход 52%, т. кип.  $142^\circ/15$  мм, и этиловый эфир диметил-(1-оксициклогексил)-уксусной к-ты, выход 50%, т. кип.  $124^\circ/14$  мм.

**60894.** Получение и стереохимия циклопентан- и циклогексантетракарбоновых-1,2,3,4 кислот. Альдер, Мельс, Ребер (Darstellung und Stereochemie der 1,2,3,4-Tetracarbonsäuren des Cyclopentans und Cyclohexans. Alder Kurt, Mölls Hans-Heinz, Reeber Rudolf, Liebigs Ann. Chem., 1958, 611, № 1—3, 7—32 (нем.))

Описаны синтез, конфигурация и взаимные превращения стереоизомерных циклопентан- и циклогексантетракарбоновых-1,2,3,4 к-т. Показано, что относительная устойчивость последних не всегда подчиняется требованиям конформационного анализа, поскольку все попытки получить обладающую тремя  $\beta$ -COOH-группами циклогексантетракарбоновую-1(цис), 2(цис), 3(цис), 4(транс) к-ту из других изомеров, содержащих по две  $\beta$ -COOH-группы, были безуспешны. При окислении ангидрида *эндо*-цис-1,4-эндометиленциклогексен-5-дикарбоновой-2,3-к-ты (*эндо*-цис-I)  $HNO_3$  получена циклопентантетракарбоновая-1(цис), 2(цис), 3(цис), 4(цис) к-та (II), выход 92%, т. пл.  $195^\circ$  (разл.; из 75%-ной  $HCOOH$ ); тетраметиловый эфир (III), т. пл.  $69—70^\circ$  (из эф.-петр. эф.); 1,2; 3,4-диангидрид (IV), т. пл.  $222^\circ$  (разл.; из этилацетата); 1,2-моноангидрид (V) (получен нагреванием IV с лед.  $CH_3COOH$ ), выход почти колич., т. пл.  $198^\circ$ ; 3,4-диметиловый эфир V (VI), т. пл.  $106^\circ$  (из этилацетата); 3,4-диметиловый эфир II (VII) (получен гидролизом VI), т. пл.  $156—157^\circ$  (разл.; из этилацетата); 2-метиловый эфир II (VIII) (приготовлен кипячением V с  $CH_3OH$ ), выход 84%, т. пл.  $158—159^\circ$  (разл.; из  $CH_3OH$ -этилацетата); 2,3-диметиловый эфир II (IX) (синтезирован

кипятиением IV с  $CH_3OH$ ), т. пл.  $176^\circ$  (из  $CH_3OH$ -этилацетата). Окисление *эндо*-цис-I  $CH_3COOH$  (4 часа,  $100^\circ$ ) привело к соответствующей оксилактоноокислоте, т. пл.  $196—197^\circ$  (из  $CH_3CN$ ), которая при окислении  $HNO_3$  (d 1,2) дала кетолактоноокислоту, т. пл.  $218—219^\circ$  (из этилацетата), при дальнейшем окислении с помощью  $CH_3COOH$  ( $100^\circ$ ) превратившуюся в II. При окислении *транс*-1,4-эндометиленциклогексен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты  $HNO_3$  образовалась циклопентантетракарбоновая-1(цис), 2(транс), 3(цис), 4(цис) к-та (X) в виде полугидрата, выход 70%, т. пл.  $183—185^\circ$  (разл.); тетраметиловый эфир (XI), т. кип.  $205—210^\circ/12$  мм; 3,4-моноангидрид (XII), (получен выдерживанием 14 дней при  $\sim 20^\circ$  смеси X и  $CH_3COCl$ ), т. пл.  $214^\circ$  (из эф.); 1,2; 3,4-диангидрид (или полимерный XII) [в небольшом кол-ве выделен из маточного р-ра образовавшегося при получении XII или пригот. (выход 17%) выдерживанием (3 недели,  $\sim 20^\circ$  смеси XII и  $CH_3COCl$ ), т. пл.  $252—253^\circ$  (разл.; из  $CH_3CN$ ); 1,2-диметиловый эфир XII, т. пл.  $83^\circ$  (из эф.). Окисление *экзо*-цис-I  $HNO_3$  привело к циклопентантетракарбоновой-1(цис), 2(транс), 3(транс), 4(цис) к-те (XIII), выход 68%, т. пл.  $142—143^\circ$  (разл.; из диоксиана  $CH_3CN$ ; 1:3); тетраметиловый эфир (XIV), т. пл.  $69—70^\circ$  (из эф.-петр. эф.); 2,3-моноангидрид (XV), т. пл.  $218—219^\circ$  (разл.; из этилацетата); 1,4-диметиловый эфир XV, т. пл.  $89^\circ$  (из эф.); 1,4-диметиловый эфир XIII, т. пл.  $160^\circ$  (из петр. эф.). При термич. изомеризации (9 час. при  $240^\circ$ ) из V или XII получен 1,2,3,4-диангидрид циклопентантетракарбоновой-1(цис), 2(цис), 3(транс), 4(транс) к-ты [в первом случае содержит примесь циклопентантетракарбоновой-1(цис), 2(транс), 3(цис), 4(транс) к-ты (XVI), во втором примесь IV], т. пл.  $245^\circ$  (из этилацетата); к-та (XVII), т. пл.  $178^\circ$  (разл.; из  $CH_3CN$ ); тетраметиловый эфир XVII (XVIII), т. пл.  $72,5^\circ$  (из эф.). Образование XVI [т. пл.  $212^\circ$  (из  $CH_3CN$ ); не ангидризируется] происходит при сплавлении II, X, XIII или XVII с КОН (расплавленную смесь 2 г к-ты и 18 г КОН выдерживают 15 мин.) (выходы 75—80%), при кипячении III, VII—IX, XI, XIV или XVIII с р-ром  $CH_3ONa$  с последующим омылением (выходы 63—70%) и при нагревании XIII при  $180—190^\circ$  (3 часа). Нагревание II, XIII или XVII с конц.  $HCl$  (4 часа,  $180^\circ$ ) и кипячение III с 15%-ным р-ром  $Na_2CO_3$  (4 часа) приводили к X. Синтезировать циклопентантетракарбоновую-1(транс), 2(цис), 3(цис), 4(цис) к-ту не удалось. При окислении ангидрида *эндо*-цис-1,4-эндометиленциклогексен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты (*эндо*-цис-XIX)  $HNO_3$  (d 1,4) ( $150^\circ$ ) получена циклогексантетракарбоновая-1(цис), 2(цис), 3(цис), 4(цис) к-та (XX), выход 56%, т. пл.  $169^\circ$  (разл.); тетраметиловый эфир (XXI), т. пл.  $85^\circ$  (из петр. эф.); 1,2; 3,4-диангидрид (XXII), т. пл.  $222^\circ$ ; 3,4-моноангидрид (XXIII) (получен нагреванием XXII с лед.  $CH_3COOH$ ), выход 80%, т. пл.  $215^\circ$ ; 3-метиловый эфир (получен р-цией XXIII с  $CH_3OH$ ), масло; 2,3-диметиловый эфир (XXIV) (приготовлен кипячением 4 часа XXII с  $CH_3OH$ ; одновременно образуется преобладающее кол-во маслообразного 1,3-диметилового эфира), выход 28%, т. пл.  $219^\circ$  (из  $CH_3CN$ -этилацетата). Строение XXIV доказано его синтезом путем окисления диметилового эфира *эндо*-цис-5,6-диоксо-1,4-эндоэтилендикарбоновой-2,3 к-ты (XXV к-та) [т. пл.  $129—130^\circ$  (из  $CH_3OH$ )]  $CH_3COOH$  при  $90—100^\circ$ . Окисление *эндо*-цис-XIX  $HNO_3$  (d 1,4—1,50) привело к N-содержащей к-те [т. пл.  $199—200^\circ$  (разл.; из этилацетата); ангидрид, т. пл.  $219—220^\circ$  (из этилацетата)], строение которой не установлено. При окислении *эндо*-цис-XIX  $H_2O_2$  в  $CH_3COOH$  образовалась соответствующая оксилактоноокислота [т. пл.  $217—218^\circ$  (из этилацетата); метиловый эфир, т. пл.  $77—78^\circ$  (из этилацетата-петр. эф.)], при окислении  $HNO_3$  (d 1,2) давшая XXV, т. пл.  $204^\circ$  (из  $CH_3CN$ ), при дальнейшем



окислении  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (3 часа,  $100^\circ$ ) превращаются в XX. Диеновая конденсация диметилового эфира *транс-транс*-муконовой к-ты (XXVI) с малеиновым ангидридом (4 часа при  $170^\circ$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) привела к 2,3-ангидриду 1,4-диметилового эфира циклогексен-5-тетракарбоновой-1 (цис), 2 (цис), 3 (цис), 4 (цис) к-ты (XXVII) [выход 60%, т. пл.  $171^\circ$  (из этилацетата)], при гидрировании давшему 2,3-ангидрид 1,4-диметилового эфира XX (XXVIII), т. пл.  $136^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). При окислении *транс*-1,4-эпоксициклогексен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты  $\text{HNO}_3$  образовалась циклогексантетракарбоновая-1 (цис), 2 (транс), 3 (цис), 4 (цис) к-та (XXIX), выход 95%, т. пл.  $206-207^\circ$  (разл.; из этилацетата); тетраметиловый эфир (XXX), т. пл.  $61^\circ$  (из эф.-петр. эф.); 1,2;3,4-диангидрид (XXXI), т. пл.  $216^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ). При диеновой конденсации XXVI с диметиловым эфиром фумаровой к-ты (10 час. при  $170^\circ$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) получен тетраметиловый эфир циклогексен-5-тетракарбоновой-1 (цис), 2 (транс), 3 (цис), 4 (цис) к-ты [выход 41%, т. пл.  $67-68^\circ$  (из этилацетата или эф.)], при гидрировании над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) превратившийся в XXX. Окисление *экзо-цис*-XIX  $\text{HNO}_3$  привело к циклогексантетракарбоновой-1 (цис), 2 (транс), 3 (транс), 4 (цис) к-те (XXXII), выход 48%, т. пл.  $224^\circ$  (разл.; из этилацетата); тетраметиловый эфир (XXXIII), т. пл.  $71^\circ$  (из эф.-петр. эф.). Приготовленный гидролизом XXVIII 1,4-диметиловый эфир XX [т. пл.  $178-179^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{CN}$ -этилацетата)] при кипячении (6 час.) с 10%-ным р-ром  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и последующем омылении образовал XXXII. При диеновой конденсации XXVI (1,7 г) с малеиновым ангидридом (2 г) в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  в присутствии 1 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (15 час. при  $175^\circ$ ) происходила перегруппировка первоначально образующегося XXVII и получен 2,3-ангидрид 1,4-диметилового эфира циклогексен-5-тетракарбоновой-1 (цис), 2 (транс), 3 (транс), 4 (цис) к-ты (XXXIV), т. пл.  $128^\circ$  (из этилацетата), возникающий также при непосредственном нагревании XXVII с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  при  $175^\circ$ . Гидрирование XXXIV привело к 2,3-ангидриду 1,4-диметилового эфира XXXII, т. пл.  $106-107^\circ$  (из этилацетата), нагревание XX, XXXIX, XXXII или циклогексантетракарбоновой-1 (цис), 2 (транс), 3 (цис), 4 (транс) к-ты (XXXV) при  $210-250^\circ$  переводит эти вещества в 1,2,3,4-диангидрид циклогексантетракарбоновой-1 (цис), 2 (цис), 3 (транс), 4 (транс) к-ты (XXXVI, XXXVII к-та), т. пл.  $204^\circ$  (из этилацетата), образующийся также при кипячении (3 часа) XX, XXXIX, XXXII или XXXV с  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{O}$  или при кристаллизации XXII и XXXI из этилацетата,  $\text{CH}_3\text{CN}$  или  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . Гидролизом XXXVI получена XXXVII, т. пл.  $217^\circ$  (разл.; из этилацетата); тетраметиловый эфир (XXXVIII), т. пл.  $79-80^\circ$  (из эф.-петр. эф.); моноангидрид (XXXIX) (приготовлен нагреванием XXXVI с лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), т. пл.  $209-210^\circ$ ; диметиловый эфир XXXIX, т. пл.  $112^\circ$  (из эф.). Синтез XXXV [т. разл.  $241^\circ$  (из этилацетата- $\text{CH}_3\text{CN}$ ); тетраметиловый эфир, т. пл.  $131^\circ$  (из эф.)] осуществлен сплавлением XX, XXXIX, XXXII, XXXVII с КОН (выходы 68-80%), нагреванием этих к-т с конц.  $\text{HCl}$ , а также изомеризацией XXI, XXX, XXXIII и XXXVIII под влиянием  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , выход 85%. При обработке р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (см. выше) из XXI получена XXXIX (выход 25%), а из XXXIII получена XXXV. В. Андреев 60895.

Восстановление псевдонитролов. Экнер (O redukcí pseudonitrolů. Exner Otto), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2055-2058 (чешск.).

Нитрозированием нитроциклогексана при  $-10-12^\circ$  получен 1-нитро-1-нитроциклогексан (I) [выход 87%, т. пл.  $75^\circ$  (из хлф.-петр. эф.)], который при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ -тетрагидрофуране при  $15^\circ$  образует оксим циклогексана (II), выделенный через хлоргидрат (XG), выход 79%. Восстановление I

при  $\sim 80^\circ$  3-кратным кол-вом  $\text{LiAlH}_4$  приводит к циклогексиламину, выделенному через XG, выход 71%. Гидрирование I над 3%-ным  $\text{Pd/BaSO}_4$  в абс. диоксане при  $\sim 20^\circ$  и атмосферном давлении сопровождается поглощением 1,97 моля  $\text{H}_2$  и приводит к II, выход 33-37%.

Antonín Emr 60896. Об аномальных продуктах озонлиза винил-1-циклогексена-3. Якубчик А. И., Спасскова А. И., Тихомиров Б. И., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 916-920

Изучено окислительное разложение озонидов 1-винилциклогексена-3 и 1-этилциклогексена-3 в условиях, применяемых при озонлизе дивиниловых каучуков (ДК). В продуктах озонлиза 1-винилциклогексена-3 (I) наряду с нормальными продуктами [ $\text{HCOOH}$  и бутантрикарбоновой-1,2,4 к-той (II)] обнаружены аномальные продукты:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , янтарная (III) и пропантрикарбоновая-1,2,3 к-ты (IV). В продуктах озонлиза 1-этилциклогексена-3 также обнаружен аномальный продукт —  $\beta$ -этилглютаровая к-та. Установлено, что аномальные р-ции обусловлены как присутствием  $\alpha$ -метиловой группы, так и лабильной связью между трет-С-атомом и С-атомом при двойной связи. В продуктах озонлиза ДК, макромолекулы которых имеют участки строения 1,4-1,2-1,4, следует ожидать несколько заниженный выход II и завышенный выход III и IV. Озонирование проводилось в  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  при  $-50^\circ$  с помощью  $\text{O}_2$ , содержащего 5-6%  $\text{O}_3$ . Окислительное разложение озонидов проводилось  $\text{CH}_3\text{COOOH}$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1 моль  $\text{CH}_3\text{COOOH}$  на двойную связь), через 3 дня добавлялось двойное кол-во  $\text{CH}_3\text{COOOH}$ , р-р долго выдерживался при  $20^\circ$ , избыток разрушался  $\text{Pt}$ -чернью,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  отгонялась при  $30^\circ/1$  мм, после чего р-р образовавшихся к-т в трет- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$  разделялся методом распределительной хроматографии на силикагеле (неподвижный р-ритель-вода, подвижный насыщ. водой смесь  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и  $\text{CHCl}_3$ ). I получен термолитической дивинила, т. кип.  $66,5^\circ/100$  мм,  $n_D^{20}$  1,4642,  $d_4^{20}$  0,8310. II получен гидрированием I над  $\text{Pd/CaCO}_3$ . Приведен спектр комб. расс. I. Л. Хейфиц 60897.

Реакция Дильса — Альдера с ангидридом циклогексендикарбоновой-1,2 кислоты. Баклс, Дитс (Diels — Alder reactions on 1,2-cyclohexenedicarboxylic anhydride. Buckles Robert E., Deets Margorie L.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 485-486 (англ.)

Описана р-ция Дильса — Альдера ангидрида циклогексендикарбоновой-1,2 к-ты (I) с некоторыми диенами. При конденсации I с изопреном (II) (смесь 2 г I, 4,8 г II, 1 г гидрохинона и 6 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  нагревают 12 час. в запаянной трубке при  $175^\circ$ ) и последующем омылении аддукта 10%-ным р-ром КОН получена 2-метил-1,4,4а,5,6,7,8,8а-октагидронафталиндикарбоновая-4а,8а к-та, выход 60%, т. пл.  $200-203^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{CN}$  или водн. сп.); ангидрид, т. кип.  $143^\circ/3$  мм,  $n_D^{25}$  1,5052; имид, т. пл.  $137^\circ$  (из водн. сп.). Аналогично из I и 2,3-диметилбутадиена приготовлена 2,3-диметил-1,4,4а,5,6,7,8,8а-октагидронафталиндикарбоновая-4а, 8а к-та, выход 57%, т. пл.  $194^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{CN}$  или водн. сп.); ангидрид, т. кип.  $154^\circ/4$  мм, т. пл.  $54-55^\circ$ ,  $n_D^{27}$  1,5060; имид, т. пл.  $145^\circ$  (из водн. сп.). Конденсация I с фураном, хлоропреном и циклопентадиеном (а также ангидрида циклогексендикарбоновой-2,3 к-ты с II) не удалась. В. Андреев 60898.

Реакции элиминирования бициклических четвертичных солей. III.  $\gamma$ -Трополон из некоторых соответствующих образом замещенных тропанов. Мейнуолд, Чапман (Elimination reactions of bicyclic quaternary salts. III.  $\gamma$ -tropalone from some appropriately substituted tropanes. Meinwald J., Chapman O. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 633-634 (англ.)

Описаны р-ции элиминирования четвертичных солей некоторых производных тропана, приводящие к 4-ок-

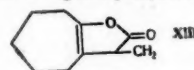
сидиклогептатриен-2,4,6-ону ( $\gamma$ -трополон) (I) или к его метиловому эфиру (II). При нагревании (100° при 120 мин.) смеси 7,7 мг бромметилата ацетоната 6,6,7,7-диокситропина (телодиолина) (III) с р-ром 4,2 мг  $\text{NaHCO}_3$  в 50 мл воды получен I с выходом 41%, выход не увеличивался при последующей обработке реакционной смеси 5 мл 48%-ной  $\text{HBr}$  (несколько часов при 100°). Аналогичное действие р-ра  $\text{NaHCO}_3$  на бромметилат 6,6-окси-7,7-метокситропина (IV) привело к I с выходом 48% (нагревают 90 мин.); последующее нагревание реакционной смеси с 1 мл 48%-ной  $\text{HBr}$  (105 мин. при 100°) повысило выход I до 66%. При подобной же обработке р-ром  $\text{NaHCO}_3$  бромметилата 6,6,7,7-диметокситропина (V) (нагревание 60 мин.) и последующем действии  $\text{HBr}$  (90 мин.) выход I составил 91%. Выходы I определялись по интенсивности его УФ-спектра. Р-р 26,24 г V и 7,50 г  $\text{NaHCO}_3$  в 358 г воды нагревают 1,5 часа при 100°, экстрагируют и получают II, выход 94%, т. кип. 103—104°/0,58 мм, т. пл. 28—29°. Р-р 0,9 г ацетоната телодиолина в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  обрабатывают  $\text{CH}_3\text{Br}$  и получают III, т. пл. 237—238° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -сп.). Аналогично из 6,6-окси-7,7-метокситропина приготавливают IV, т. пл. 183—185°, а из 6,6,7,7-диметокситропина получают V, т. пл. 207—208° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -изо- $\text{C}_8\text{H}_7\text{OH}$ , 2:1). Окисление 6,6-окситропина в 6-кетотропанон (с целью синтеза из него I) не удалось. Приведен УФ-спектр II и ИК-спектр III. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 48104. В. Андреев

**60899. 2,3-бензотропон. Бьюкенен, Локхарт** (2:3-benzo-troponone. Buchanan G. L., Lockhart D. R.), Chemistry and Industry, 1958, № 13, 391 (англ.). 2,3-бензотропон (I) синтезирован, исходя из 2,3-бензциклогептанола (II), двумя путями. Первый путь состоит в бромировании II N-бромсукцинимидом с последующим дегидробромированием при действии коллида, приводящим к 2,3-бензциклогептен-4-ону (III), строение которого подтверждено получением его при дегидратации известного 2,3-бензциклогептанол-4-она с помощью  $\text{H}_2\text{BO}_3$ . Окисление III  $\text{SeO}_2$  приводит к I. Второй путь состоит в бромировании II сначала  $\text{Br}_2$  в  $\text{CCl}_4$ , а затем в бромировании образующегося 7-бром-2,3-бензциклогептанола N-бромсукцинимидом с последующим дегидробромированием, выход I 65%, т. кип. 105°/0,005 мм; пикрат, т. пл. 117°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 230°. Бромирование и нитрование I приводит к твердым продуктам. Л. Хейфиц

**60900. Сесквитерпены и родственные вещества. Часть VI. Синтез  $\text{C}_{15}$ -азулена. Датта** (Sesquiterpenes and related substances. Part VI. Synthesis of a  $\text{C}_{15}$ -azulene. Dutta Phanindra Chandra), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 10, 761—767 (англ.).

Синтезирован  $\text{C}_{15}$ -азулен (I), изомерный гвайазулену (II), но положение заместителей в I точно не установлено. I получен следующим образом. К р-ру  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 1,5 г Na и 25 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) прибавляют 11 г диэтилоксалата при  $-15^\circ$  и затем за 30 мин. 8,4 г 2-метил-5-изопропилциклогептанола (см. часть V, РЖХим, 1957, 60666), оставляют на 2 дня при  $-10^\circ$ , выливают в смесь разб.  $\text{HCl}$  и льда, экстрагируют эфиром, отгоняют р-ритель, добавляют небольшое кол-во  $\text{H}_2\text{BO}_3$  и пиролизуют при 130—185°/50 мм, получают этиловый эфир 2-метил-5-изопропилциклогептанон-7-карбоновой-1 к-ты (III), выход 7 г, т. кип. 163—167°/19 мм, 105—107°/0,2 мм. Конденсация III (4,8 г) с  $\text{CH}_3\text{CNHBrCOOC}_2\text{H}_5$  (6 г) с  $\text{Na}$ -пылью в  $\text{C}_6\text{H}_6$  приводит к этиловому эфиру  $\alpha$ -(1-карбэтоксиг-2-кето-3-метил-6-изопропилциклогептил)-пропионовой к-ты (выход 5 г, т. кип. 135—140°/0,08 мм), который при кипячении с водно-метанольным р-ром  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  превращается в  $\alpha$ -(2-кето-3-метил-6-изопропилциклогептил)-пропионовую к-ту, выход 2,4 г, т. кип. 134—136°/0,03 мм. При взаимодействии 12 г III с 6 г 3-бромбутанола-2 (IV) в присут-

ствии  $\text{Na}$ -пыли в  $\text{C}_6\text{H}_6$  образуется продукт конденсации (выход 3,2 г, т. кип. 115—135°/0,03 мм), который восстановлением  $\text{Zn}$ -пылью в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  превращают в 3-(1'-карбэтоксиг-2'-кето-3'-метил-6'-изопропилциклогептил)-бутанон-2 (V), выход 2 г, т. кип. 120—122°/0,08 мм. При кипячении 2 г V с метанольным р-ром  $\text{KOH}$  (24 часа) получают 1,2-(3'-метил-6'-изопропилциклогептил)-5(?) -метил- $\Delta^2$ -циклопентенон-4 (VI), выход 1 г, т. кип. 98—100°/0,02 мм,  $n_D^{20}$  1,5087,  $d_4^{20}$  0,986,  $[\alpha]_D^{20} +32,3^\circ$  (с 14,2 мг/мл; сп.). 1,5 г VI встряхивают в атмосфере  $\text{H}_2$  со скелетным Ni, а затем восстанавливают Na в спирте, выход 1,2-(3'-метил-6'-изопропилциклогептил)-5(?) -метилциклогептанола-4 (VII) 1,3 г, т. кип. 98—100°/0,2 мм. Дегидратация VII (1,2 г) с  $\text{P}_2\text{O}_5$  в петро-эфире приводит к 1,2-(3'-метил-6'-изопропилциклогептил)-5(?) -метилциклопентену (выход 0,8 г, т. кип. 77—79°/0,1 мм), который при гидрировании над Pt ( $\text{PtO}_2$ ) в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  превращается в 1,2-(3'-метил-6'-изопропилциклогептил)-5(?) -метилциклопентан [т. кип. 117—120°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,470,  $d_4^{20}$  0,8779,  $[\alpha]_D^{20} +11,4^\circ$  (с 11,7 мг/мл; сп.)], образующий I при дегидрировании (310—320° в токе  $\text{N}_2$ ) над 10%-ным Pd/C, смешанным с асбестом. I очищен хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  тринитробензолат, т. пл. 149° (из сп.). I является, возможно, смесью II и изомерного 3,4-диметил-7-изопропилазулена, образующегося вследствие наличия в VI примеси изомерного 3-метил-кетона. Изучена также конденсация этилового эфира циклогептанонкарбонной к-ты (VIII) с  $\text{CH}_3\text{BrCOCH}_3$  в присутствии спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ , приводящая к (1-карбэтоксиг-2-кетоциклогептил)-ацетону [выход 7,2 г (из 20 г VIII), т. кип. 119—122°/0,4 мм], который при кипячении с водно-метанольным  $\text{KOH}$  в атмосфере  $\text{N}_2$  (20 час) превращается в 1,2-циклогептанон- $\Delta^2$ -циклопентенон-4 (IX), т. кип. 88°/0,3 мм; семикарбазон (СК), т. пл. 198—200° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогичная конденсация VIII (15 г) с IV в присутствии  $\text{Na}$ -пыли в  $\text{C}_6\text{H}_6$  приводит к продукту конденсации (выход 4,5 г, т. кип. 110—120°/0,05 мм), который при кипячении с  $\text{Zn}$ -пылью в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  превращается в 3(?)-(1'-карбэтоксиг-2'-кетоциклогептил)-бутанон-2, выход 3,2 г, т. кип. 108—110°/0,05 мм; последний (1,7 г) при кипячении с водно-метанольным  $\text{KOH}$  (24 часа в токе  $\text{N}_2$ ) дает 1,2-циклогептанон-5(?) -метил- $\Delta^2$ -циклопентенон-4 (X), выход 0,7 г, т. кип. 83—86°/0,1 мм; фенилсемикарбазон, т. пл. 183—185° (из сп.). Конденсация  $\alpha$ -бромциклогептанола (получен действием N-бромсукцинимидом на циклогеп-



танон, т. кип. 113—115°/17 мм) с этиловым эфиром метилацетоуксусной к-ты в присутствии трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  приводит к этиловому эфиру (2-кетонциклогептил)-метилацетоуксусной к-ты (XI), т. кип. 117—120°/0,15 мм, элиминировать карбэтоксигруппу в котором не удалось вследствие чрезвычайно легкого разложения XI как в кислой, так и в щел. среде. Конденсация VIII с  $\text{CH}_3\text{CNHBrCOOC}_2\text{H}_5$  в присутствии  $\text{Na}$ -пыли в  $\text{C}_6\text{H}_6$  приводит к этиловому эфиру  $\alpha$ -(1-карбэтоксиг-2-кетоциклогептил)-пропионовой к-ты [выход 12 г (из 14 г VIII), т. кип. 120—124°/0,1 мм], который при кипячении (20 час.) с водно-метанольным р-ром  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  превращается в  $\alpha$ -(2-кетонциклогептил)-пропионовую к-ту (XII), выход 4,5 г (из 12 г эфира), т. кип. 123—130°/0,2 мм; СК, т. пл. 160—161° (из водн. сп.); этиловый эфир, т. кип. 84°/0,1 мм. Попытки превратить  $\text{COOH}$ -группу XII в  $\text{SOCH}_3$ -группу (через хлорангидрид XII) не удалась, так как XII при обработке  $\text{SOCl}_2$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  превращается в енололактон (XIII), т. кип. 112—115°/0,2 мм. Приведены УФ-спектры VI, IX и X. Л. Хейфиц

60901. Азуграция VIII. 1-а-групп. Н 80, № 5, Взаимодействие  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  38 г (из 32 далее в к-т. той посл. декарбониз. выход 4,2 г бензолат (1-трет-бутил-1-гидрокси-125—160°/2 т. кип. 170-лирование  $\text{C}_6\text{H}_5$ -группы кол-ву 1,3-д-бутилазулен 123,5—124,5 образам. К-тиануксусной (18 час. к-т. трет-бутил-142°/2 мм,  $\text{KOH}$  в водн. упаривание вой к-те (V 70° (из пел VII, т. пл.  $\text{SOCl}_2$  и хлорангидрид 2-трет-бутил-2,5 мм, (ДНФГ), т. восстановл. ход 77%, т. за III из к-т. методу тилгидроко водн.  $\text{CH}_3\text{CO}$  водят в 3-этилацетат. выход 87%, нм видимым IV и V. Соот. 60902. 4-, 4-5- und 4-Pharmazie Дегидрир (5 г) с пом. матографи 0,4 г 4-фе т. пл. 86— (Pfau A. St 858). Дегид Pd/C при 4-ловторным вторение) графирован графирован (III), т. пл (IV), т. пл (V) и 0,1 г ций III Фенил-ради Отсутствие сею за ст чему он по



60901. Азулены. VIII. 1- и 2-трет-бутилазулены. Миграция трет-бутильной группы. Херц (Azulenes. VIII. 1- and 2-*tert*-butylazulene. Migration of the *t*-butyl group. Herz Werner), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1243—1245 (англ.)

Взаимодействие 2-трет-бутилиндана (I) с  $\text{CHN}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$  приводит к соответствующему эфиру [выход 38 г (из 52 г I), т. кип. 130—180°/3,5 мм], омыленному далее в к-ту (выход 17 г, т. кип. 175—190°/2 мм), из которой после дегидрирования над 10%-ным Pd/C и декарбоксилирования получен 2-трет-бутилазулен (II), выход 4,2 г, т. пл. 70—71°, т. возг. 70°/0,5 мм; тринитробензолат (ТНБ), т. пл. 148,5—150° (разл.; из абс. сп.). 1-трет-бутилиндан (III) с  $\text{CHN}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$  дает соответствующий эфир [выход 45 г (из 50,5 г III), т. кип. 125—160°/2 мм], омыленный далее в к-ту (выход 29,5 г, т. кип. 170—180°/2 мм), дегидрирование и декарбоксилирование которой сопровождается миграцией трет- $\text{C}_4\text{H}_9$ -группы и приводит к азулену (IV), небольшому количеству 1,3-дизамещ. азулена (V) (вероятно, 1,3-ди-трет-бутилазулен), 1-трет-бутилазулену (VI) [ТНБ, т. пл. 123,5—124,5° (из сп.)] и II. I синтезирован следующим образом. Конденсацией этилового эфира трет-бутиланданукусовой к-ты с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  в присутствии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (18 час. кипячения) получен этиловый эфир бензил-трет-бутиланданукусовой к-ты (выход 72%, т. кип. 142°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4982), кипячение которого с р-ром КОН в водн. этиленгликоле (6 дней), подкисление и упаривание приводят к 2-бензил-3,3-диметилпропионовой к-те (VII), выход 63%, т. кип. 132—138°/1 мм, т. пл. 70° (из пентана); в одном из опытов получен амид VII, т. пл. 89,5—90° (из петр. эф.). Обработка VII  $\text{SOCl}_2$  и последующая циклизация образующегося хлорангирида под действием  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  приводит к 2-трет-бутиланданону (выход 84%, т. кип. 113—115°/2,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5332; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 200—201° (из этилацетата)), который восстановлением по Клемменсену превращен в I, выход 77%, т. кип. 69—73°/0,8 мм,  $n_D^{20}$  1,5120. Для синтеза III из коричной к-ты и трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  по описанному методу (РЖХим, 1954, 46285) получают  $\beta$ -трет-бутилгидрокоричную к-ту, т. пл. 114—115° (из  $\text{CH}_3\text{CN}$  и водн.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), которую по известному методу переводят в 3-трет-бутилинданом [ДНФГ, т. пл. 177° (из этилацетата)], восстановленный по Клемменсену в III, выход 87%, т. кип. 67—68°/1,4 мм,  $n_D^{20}$  1,5192. Приведены видимые и УФ-спектры II, VI и видимые спектры IV и V. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 70686. Л. Х.

60902. 4-, 5- и 6-Фенилазулены. Поммер (Über das 4-, 5- und 6-Phenyl-azulen. Pommer Horst), Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 1, 23—36 (нем.)

Дегидрированием 2-фенилбицикло-[5,3,0]-децена (I) (5 г) с помощью S при 200—230° с последующим хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из петр. эфира получено 0,4 г 4-фенилазулена (II) [тринитробензолат (ТБ), т. пл. 86—87° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ )], синтезированного ранее (Pfaud A. St., Plattner Pl. A., Helv. chim. acta, 1936, 19, 858). Дегидрированием I (8,7 г) над 1,5 г 20%-ного Pd/C при 400°, извлечением продуктов р-ции  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и повторным дегидрированием остатка (7-кратное повторение) получено 3 г смеси, из которой хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из петр. эфира с механич. разделением окрашенных зон и повторным хроматографированием получено 1,0 г II, 0,1 г 5-фенилазулена (III), т. пл. 98° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), и 0,06 г 6-фенилазулена (IV), т. пл. 159° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), а также 0,18 г бифенила (V) и 0,1 г азулена (VI). По мнению автора, образующийся II термически диссоциирует на азулен- и фенил-радикалы, из которых и получают II—VI. Отсутствие диазуленила среди продуктов р-ции отнесено за счет меньшей его устойчивости, благодаря чему он подвергается гидрогенолизу и превращается

в VI. I (т. кип. 184—185°/25 мм) получен взаимодействием бицикло-[5,3,0]-деканона-2 с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  с последующей дегидратацией образующегося 2-фенилбицикло-[5,3,0]-деканола-2 над  $\text{KHSO}_4$  при 180°. Строение III подтверждено встречным синтезом следующим путем. Конденсацией этилового эфира 2-оксоциклопентанкарбоновой к-ты (VII) (382 г) с метиловым эфиром  $\gamma$ -броммасляной к-ты (429 г) в присутствии 54,8 г Na получен метиловый эфир  $\gamma$ -(2-оксо-1-карбэтоксиклопентил)-масляной к-ты (VIII), выход 330 г, т. кип. 131—132°/0,04 мм; семикарбазон (СК), т. пл. 111° (из сп.). VIII синтезирован также конденсацией VII с метиловым эфиром  $\gamma$ -бромкротоновой к-ты, приводящей к метиловому эфиру  $\gamma$ -(2-оксо-1-карбэтоксиклопентил)-кротоновой к-ты (выход 58%, т. кип. 135°/0,05 мм; СК, т. пл. 142,5°) с последующим его гидрированием над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ). Омылением и декарбоксилированием VIII при кипячении 6 час. с конц. HCl получена  $\gamma$ -(2-оксоциклопентил)-масляная к-та (IX), которая (без выделения) кипячением со смесью спирта с  $\text{C}_6\text{H}_5$  в присутствии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  превращена в этиловый эфир IX, выход 78%, т. кип. 98—100°/0,04 мм. Конденсацией этилового эфира IX с  $\text{CNCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  в  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  получен этиловый эфир [2(3'-карбэтоксипропил)-циклопентилиден]-дианукусовой к-ты (выход 58%, т. кип. 160—165°/0,07 мм), гидрирование которого над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) приводит к этиловому эфиру [2(3'-карбэтоксипропил)-циклопентил]-дианукусовой к-ты (выход 81%, т. кип. 153°/0,03 мм). 16 г последнего при кипячении 15 час. с конц. HCl омыляется и декарбоксилируется, превращаясь в  $\gamma$ -(2-карбоксиметилциклопентил)-масляную к-ту [выход 11,6 г, т. пл. 132° (из конц. HCl)], которая при пиролизе с 12 г восстановленного Fe и 1 г  $\text{Ba(OH)}_2$  циклизуется в бицикло-[5,3,0]-деканон-3 (X), выход 82%, т. кип. 123—124°/12 мм; СК, т. пл. 203° (из водн.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ ). При взаимодействии 5 г X с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  образуется 3-фенилбицикло-[5,3,0]-деканол-3, который, не выделяя, дегидратируют над  $\text{KHSO}_4$  при 180°, получают 5 г 3-фенилбицикло-[5,3,0]-децена, т. кип. 192—193°/28 мм. Последний (4,5 г) при 5-кратном дегидрировании над Pd/C при 390° (см. выше) образует 0,65 г III; бис-ТБ, т. пл. 100,5° [из  $\text{CH}_3\text{OH-C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2$ ]. Изомеры III при этом не образуются. Приведены кривые видимых спектров II, III и IV, кривые УФ-спектров II, III, 1-фенилазулена и 2-фенилазулена, УФ-спектр азулена. В. Дашуниш

60903. Синтез 9-метил-1-оксид- $\Delta^5$ -6-окталола. Назаров И. Н., Гурвич И. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, № 3, 371—372

9-метил-1-оксид- $\Delta^5$ -окталола-6 (I) синтезирован, исходя из  $\Delta^5$ -окталиндина-1,6 (II). Восстановление II 1 экв  $\text{NaBH}_4$  в спирте при 0° приводит к I, выход ~50%; гидрат, т. пл. 59—60°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 176—177° (из водн. сп.). Восстановление II 2 экв  $\text{NaBH}_4$  приводит к 9-метил-1,6-диоксоокталину (III) [выход > 85%, т. пл. 147—148° (из ацетона)], который при окислении  $\text{MnO}_2$  в  $\text{CHCl}_3$  дает I, выход 6,5 г (из 8 г III). Наличие в I  $\alpha,\beta$ -непредельной кетонной группировки подтверждено УФ-спектром I и его ДНФГ. С помощью ИК-спектра показано, что гидроксильные группы в III и I находятся в  $\beta$ -положении. При гидрировании I и III над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) в спирте образуются преимущественно производные *цис*-9-метилдекалина (*цис*-IV), а восстановление I Li в жидком  $\text{NH}_3$  приводит к соответствующему производному *транс*-IV, что подтверждено окислением их  $\text{CrO}_3$  в известные *цис*-9-метилдекалиндина-1,6 (*цис*-V) и *транс*-V. Приведены УФ-спектры I, ДНФГ I и ИК-спектр III.

Л. Хейфиц  
60904. Синтез 5-кето-9-метокси-1,2,3,4,4а,5,6,6а,11а,11б-декагидрохризифлуорена. Чаттерджи, Чат

терджи, Бхаттачария (Synthesis of 5-keto-9-methoxy-1,2,3,4,4a,5,6,6a,11a,11b-decahydrochrysofluorene. Chatterjee Amareshwar, Chatterjee Ramesh Chandra, Bhattacharya Bidyut Kamal, J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 12, 855—858 (англ.))

5-кето-9-метокси-1,2,3,4,4a,5,6,6a,11a,11b-декагидрохризифлуорен (I) синтезирован следующим образом. Конденсацией 1-ацетил- $\Delta^{1,2}$ -циклогексена (4 г) с 5-метоксиинданоном-1 (4,3 г) в присутствии трет- $C_4H_9OK$  (из 1,15 г K и 29 мл трет- $C_4H_9OH$ ) в  $C_6H_6$  (48 час. при 20° и 4 часа кипячения) получен 5-кето-9-метокси-1,2,3,4,4a,5,11a,11b-октагидрохризифлуорен (II) (очищен хроматографированием на  $Al_2O_3$ ), выход 1,9 г, т. пл. 155—156° (из  $CH_3OH$ ); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 246—247° (из бзл.-этилацетата после хроматографирования на  $Al_2O_3$ ). II после гидрирования над 10%-ным Pd/C в спирте дает I, выход 520 мг (из 620 мг II), т. пл. 140—141° (из  $CH_3OH$ ); ДНФГ, т. пл. 202° (из этилацетата). Строение II подтверждено УФ-спектром и поглощением 1 моля  $H_2$  при каталитич. гидрировании, а строение I УФ-спектром и окислением I (200 мг) с помощью 3%-ного хлороформного р-ра  $C_6H_5COOH$  (24 часа в холодильнике) в лактон [5-метокси-2-(2'-оксициклогексил)-инданил-4]-уксусной к-ты (III, IV к-та) [выход 90 мг, т. пл. 173° (из бзл.-петр. эф.)], который при омылении 10%-ным метанольным р-ром KOH (4 часа на водяной бане) дает IV, выход 68%, т. пл. 145—146° (из эф.-петр. эф.). Нагревание IV с 20%-ной  $H_2SO_4$  (2 часа на водяной бане) снова приводит к III. Приведены УФ-спектры I и II.

Л. Хейфиц  
60905. Термическое алкилирование моноалкилбензолов простыми олефинами под высоким давлением. Пайнс, Арриго (High pressure thermal alkylation of monoalkylbenzenes by simple olefins. Pines Herman, Arrigo Joseph T., J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4958—4967 (англ.))

Изучено алкилирование толуола (I), этилбензола (II) и кумола (III) пропиленом (IV), изобутиленом (V) и  $(CH_3)_2CH-CH=CH_2$  (VI) в проточной системе при 420 ат и 400—485°. Реакционная способность алкилбензолов (AB) падает в ряду I > II > III, а олефинов (ОЛ) в ряду IV > V > VI. Последняя закономерность указывает на существенное влияние пространственных факторов. Предложен радикальный механизм р-ций, напр.:  $C_6H_5CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5CH_2 \cdot$  (VII) +  $H \cdot$ ; VII + IV  $\rightleftharpoons C_6H_5CH_2CH_2CH=CH_2$  (VIII) или  $C_6H_5CH_2CH(CH_3)CH_2 \cdot$  (IX); VIII + I (или IV)  $\rightleftharpoons C_6H_5(CH_2)_2CH_3$  (Xa) + VII; IX + I (или IV)  $\rightleftharpoons C_6H_5CH_2CH(CH_3)_2$  (Xб) + VII; VIII +  $H \cdot$  +  $C_6H_5CH_2CH_2CH=CH_2$ ; IX +  $H \cdot$  +  $C_6H_5CH_2C(CH_3)=CH_2$ . Избирательность присоединения арилкильных радикалов к ОЛ выражается в наибольшей легкости их присоединения к трет-С-атому; меньше всего образуется продуктов присоединения к перв-С-атому. Избирательность присоединения арилкильных радикалов к одному и тому же ОЛ падает в ряду  $C_6H_5C(CH_3)_2 > C_6H_5CH_2CH_3 > C_6H_5CH_3$ . В некоторых продуктах р-ции (ПР) происходила миграция  $C_6H_5$ -группы к крайнему С-атому; также наблюдалась перегруппировка III в *n*-пропилбензол (XI). При р-циях III с IV и с V были выделены алкилцикланы. Побочными ПР являлись линейные и циклич. димеры ОЛ; высшие гомологи AB, образующиеся соединением метильного и бензильного радикалов; в-ва, получаемые при расщеплении нормальных ПР, напр., этилен и этилбензол из Xa; в-ва, образующиеся присоединением 2 молекул ОЛ к AB (диаддукты), а также ПР 2 молекул AB с молекулой ОЛ. Кол-во побочных ПР увеличивается с повышением т-ры р-ции. Применявшаяся аппаратура описана ранее (РЖХим, 1954, 34093); трубку наполняли 45 мл медной насадки, ча-

совая скорость жидкости 2. Перегонкой отделяли прореагировавший AB и низкокипящие в-ва; фракции, кипящие ниже диаддукта, соединяли и подвергали избирательному гидрированию в пентане при 150—225° и 100—130 ат в присутствии хромита меди и затем хроматографировали на силикагеле. Выделенные в-ва идентифицировали при помощи ИК-спектрометрии. Анализ газов посредством масс-спектрографа показал, что они состоят в основном из  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  и  $C_3H_8$ . Результаты р-ций (перечисляются AB и кол-во AB в молях, ОЛ и кол-во ОЛ в молях; т-ра в °C, прореагировавший ОЛ в мол. %, выходы димера ОЛ, тримера ОЛ и продукта присоединения ОЛ к AB (моноаддукта) в мол. %, считая на прореагировавший ОЛ, кол-во AB, вступившего в р-цию, в мол. %, ПР и их выходы в мол. %, считая на прореагировавший AB): I 4,31, IV 0,85, 409, 34, 24, 10, 28, 3,4,  $C_6H_6$ , 0,7, II 5, III 0,3, Xб 11, Xa 47, диаддукты 36, ненасыщ. моноаддукты (НМ) 2; I 4,14, IV 0,82, 456, 54, 19, 7,4, 44, 10,4,  $C_6H_6$ , 0,8, II 8, III 0,3, XI 1,8, Xб 9,8, Xa 40,3, диаддукты 12, диарилалканы (ДА), 27, НМ 4,6; I 4,72, V 1,45, 54, 47, 7,3, 24, 7,5,  $C_6H_6$ , 1,1, II 8,1, бутилбензол (X), (3,7), неопентилбензол (1,7), изо-пентилбензол (36,4), диаддукты 11, ДА 39, НМ 10; I 4,92, VI 0,99, 456, 24, 71, —, 21, 1,94,  $C_6H_6$ , 3, пентилбензол (XII) 7, 2,3-диметил-1-фенилбутан (XIII) 25, 3-метил-1-фенилпентан (XIV) 28, диаддукты 6, ДА 31, НМ 34; II 4,46, IV 0,89, 456, 41, 18, —, 36, 8,1,  $C_6H_6$ , 1, I 1, III 12, XI 5, X 2, 2-метил-3-фенилбутан 7,2-фенилпентан 29, диаддукты 13, 2,3-дифенилбутан (XV) 1, ДА, 29, НМ 13; II 4,53, V 1, 455, 37, 54, 6,8, 24, 5,2,  $C_6H_6$ , 1, I, 8, III 9, XI 3, XII 2, 2-метил-4-фенилпентан (XVI), 18 изогексилбензол (XVII) 20, аддукт 5, XV 2, ДА 32, НМ 34; III 4,31, IV 0,86, 454, 39, 42, 20, 2,592,  $C_6H_6$ , 1, 1,5, XI 2,8, Xб 3, XII 8, 2-метил-2-фенилпентан 15, 2-метил-1-фенилпентан 15, 1,1,3-триметилпентан (XVIII) 14, 1,1,2-триметилпентан 5, диаддукты 17, ДА 17, НМ 37; III 4,31, V 0,89, 454, 31, 65, 9,7, 9,5, 4,36,  $C_6H_6$ , 2, I 6, XI 2,8, Xб 11,  $C_7H_{15}C_6H_5$  14, 2,4-диметил-1-фенилпентан (XIX) 23, 1,1,3,3-тетраметилпентан 3, диаддукты 28, ДА 43, НМ 43. Превращение AB в моноаддукты при 455° (перечисляются AB, ОЛ, выход моноаддукта в мол. %, считая на прореагировавший AB): I, IV, 50; II, IV, 36; III, IV, 49; I, V, 37; II, V, 38; III, V, 40; I, VI, 53. Необходимые для идентификации AB синтезировали действием Mg-органич. соединений на кетоны; полученные карбинолы перегоняли над  $K_2CO_3$ , дегидратировали  $NaHSO_4$  в кипящем I и выделенные алкенилбензолы подвергали избирательному гидрированию. Перечисляются исходные галоидзамещ. и кетоны, полученный карбинол, его выход в %, считая на кетон, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$  и  $d_4^{20}$ , алкенилбензол, его выход в %, считая на карбинол, т. кип. в °C/мм и  $n_D^{20}$  AB, его т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$  и  $d_4^{20}$ :  $C_6H_5CH_2CH_2Br$  (XX), пентанол-2, 3-метил-1-фенилгексанол-3, 57, 152—153/20, 1,5080, 0,9462, 3-метил-1-фенилгексен, 69, 121—124,5/20,5, 1,5060—1,5075, 3-метил-1-фенилгексан, 123,6—123,8/22, 1,4868, 0,8535 [при ацетилировании дает кетон, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 121—122°,  $C_6H_5CH_2CH_2Cl$ ,  $CH_3COCH(CH_3)_2$ , 2,3-диметил-1-фенилбутанол-2, 69, 124,6—126/15,5, 1,5116, 0,9599, 2,3-диметил-1-фенилбутен, 86, 97—101/15, 1,5120—1,5233, XIII, 213,7—213,9/73,5, 1,4901, 0,8646 (ДНФГ ацетилированного продукта, т. пл. 153—154°); XX, бутанол-2, 3-метил-1-фенилпентанол-2, 59, 132—133/12, 1,5114, 0,9552, 3-метил-1-фенилпентен, 80, 100—102/13,5, 1,5092—1,5100, XII, 219,4/75,2, 1,4872, —; изо- $C_4H_9Br$ , ацетофенон, 4-метил-3-фенилпентанол-2, 15, 112—114/12, 1,5062, —, непосредственно превращен в XVI, 203—204,8/75,6, 1,4849, —;  $C_6H_5CH_2CH_2Cl$ ,  $CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$ , 2,4-диметил-1-фенилпентанол-2, 64, 120—121/10, 1,5043, 0,9412, 2,4-диметил-1-фенилпентен, 80, 95—101/10,5, 1,5038—1,5101, XII,



223,2—223,6/747, 1,4835. — Перечисленные АБ получены с хорошими выходами. К эфир. р-ру  $C_6H_5CH_2MgCl$  (из 0,5 моля  $C_6H_5CH_2Cl$ ) прибавляют за 2,7 часа при  $\sim 20^\circ$  0,5 моля трет- $C_3H_7Cl$ , кипятят 3 часа, разлагают р-ром  $NH_4Cl$ , отгоняют эфир и остаток кипятят 2 часа с 3 г Na; выход 2,2-диметил-1-фенилбутана 45%, т. кип. 212,4—212,5°/742 мм,  $n_D^{20}$  1,4938,  $d_4^{20}$  0,8708; ДНФГ ацетилированного продукта, т. пл. 181—182°. Изаопреновую к-ту превращают в *изо*- $C_6H_{11}COCl$  (XXI), выход 81%, т. кип. 141,5—142°; конденсацией XXI с  $C_6H_6$  в присутствии  $AlCl_3$  получают *изо*- $C_6H_{11}COC_6H_5$  (XXII), выход 71%, т. кип. 128,5—130°/12,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5093; XXII при гидрировании в пентане при 215—230° и 125 ат в присутствии хрома меди дает XVII с выходом 72%, т. кип. 216,9—217°/743 мм. XVIII получают действием  $CH_3MgI$  на 3,3-диметилциклопентан-1 и последующим гидрированием в присутствии Pd/C. Димеры IV, полученные в р-циях IV с АБ, гидрируют с Pt, получают *н*-гексан, содержащий незначительное кол-во метилциклопентана. Тримеры IV состоят в основном из цикланов. Приведены ИК-спектры I, II, III, VI, 2-метилбутена-1, а также АБ и алкилциклопентанов, полученных при р-циях. П. Аронович

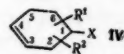
60906. Металлоорганический синтез дибифенилалканов и дифенилалканов. III. Петров А. Д., Каплан Е. П., Летина З. И., Егоров Ю. П., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 608—612

При действии  $n-C_6H_5C_6H_4MgBr$  на этиловый эфир ундециленовой к-ты получена смесь соответствующего спирта и олефина, которая дегидратирована  $CH_3COOH$  и  $H_2SO_4$  в дибифенилундекадиен, т. кип. 295—298°/3 мм. Гидрирование двойных связей в цепи над скелетным Ni в диметилциклогексане (60 ат, 200°) дает продукт с т. кип. 300°/3 (?) мм. Дальнейшее гидрирование этого продукта (100 ат, 230—250°) приводит к дибифенилциклогексилдецилметану, т. заст.  $-3^\circ$ , т. кип. 270—272°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5080, вязкость: 5,7595 ст/50°, 0,2840 ст/100°, 0,0610 ст/150°. Аналогично получены дибифенилпентадецилметан, т. пл. 120°, и дибифенилгексипентадецилметан, т. пл. 55°, вязкость 0,1018 ст/100°, 0,0340 ст/150°. При взаимодействии 1,4-дигидрофенил-1,4-дигидрофенила (из 77 г дифенила и 7 г Li) и 137 г  $n-C_4H_9Br$  выделены 4-бутил-1,4-дигидрофенил (I), выход 20 г, т. кип. 152°/3 мм, и 1,4-дибутил-1,4-дигидрофенил, выход 15 г, т. кип. 189°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5272,  $d_4^{20}$  0,9285. При дегидрировании I с S (4 часа, 200—220°) получен 4-бутилдифенил, т. кип. 140°/3 мм, т. заст. 15°. Из 105 г  $n-C_{10}H_{21}Br$  получено 19 г 4-н-децил-1,4-дигидрофенила, т. кип. 220—222°/3 мм, и 10 г 1,4-ди-н-децил-1,4-дигидрофенила,  $n_D^{20}$  1,5040,  $d_4^{20}$  0,8964. Судя по УФ-спектрам, все полученные производные 1,4-дигидрофенила содержат значительную примесь изомеров, имеющих двойные связи в сопряжении с бензольными ядрами. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1957, 15297, 19251. В. Беликов

60907. О получении гидроароматических углеводов пиролизом ацетатов вторичных спиртов, полученных на основе продуктов дневного синтеза. Петров А. А., Сопов Н. П., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1795—1805

Акролеин (I) и кротоновый альдегид конденсируются с дивинилом, пипериленом (II), изопреном (III), дипропиленом, диизопропиленом, циклопентадиеном и циклогексадиеном с образованием соответствующих гидроароматич. альдегидов (ГА). Показано, что при конденсации I с II и III образуются смеси изомеров, содержащих 85% соответственно 2-метил- и 4-метил- $\Delta^2$ -тетрагидробензойных альдегидов. Конденсацией ГА с  $CH_3MgI$  и  $C_2H_5MgI$  (см. Ж. общ. химии, 1952, 22, 591) получены следующие гидроароматич. спирты (IV): IV, X =  $CH(OH)R^3$  (приведены  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$ ): а, Н, Н,  $CH_3$ ; б, Н, Н,  $C_2H_5$ ; в, Н, Н,  $C_3H_7$ ; г, Н, Н, *изо*- $C_3H_7$ ,

д, Н, Н,  $C_4H_9$ ; е, Н, Н,  $CH_2CH(CH_3)_2$ ; ж, Н, 6- $CH_3$ ,  $CH_3$ ; з, Н, 6- $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ; и, Н, 2- $CH_3$ ,  $CH_3$ ; к, Н, 2- $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ; л, Н, 4- $CH_3$ ,  $CH_3$ ; м, Н, 4- $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ; н, 2- $CH_3$ , 5- $CH_3$ ,  $CH_3$ ; о, 2- $CH_3$ , 5- $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ; п, 3- $CH_3$ , 4- $CH_3$ ,  $CH_3$ ; р, 3- $CH_3$ , 4- $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ; с,  $R^1 + R^2 = \text{эндо-2,5-}CH_2$ ,  $R^3 = CH_3$ ; т,  $R^1 + R^2 = \text{эндо-2,5-}(CH_2)_2$ ,  $R^3 = CH_3$ . Ацетаты IV (V), X =  $CH(OCOCH_3)R^3$ , значения  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  те же, что и для IVa—т. Гидроароматические углеводороды (VI), X =  $CH=CR^3R^4$ , значения  $R^1$  и  $R^2$  те же, что и для IVa—т; значения  $R^3$  и  $R^4$  следующие: а, Н, Н; б, Н,



$CH_3$ ; в, Н,  $C_2H_5$ ; г,  $CH_3$ ,  $CH_3$ ; д, Н,  $C_3H_7$ ; е, Н,  $CH(CH_3)_2$ ; ж, Н, Н; з, Н,  $CH_3$ ; и, Н, Н; к, Н,  $CH_3$ ; л, Н, Н; м,  $CH_3$ ; н, Н, Н; о, Н,  $CH_3$ ; п, Н, Н; р, Н,  $CH_3$ ; т, Н, Н. Для IV приведены выход, т. кип. в  $^\circ C/20$  мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ : а, —, 93—93,5, 1,4842, 0,9592; б, —, 104—104,5, 1,4832, 0,9503; в, 73, 113,5—114, 1,4806, 0,9336; г, 63,3, 106—107, 1,4830, 0,9463; д, 59,5, 131,5—132, 1,4795, 0,9256; е, 50,6, 121,5—122,5, 1,4775, 0,9221; ж, 68,5, 101—101,5, 1,4822, 0,9465; з, 58,5, 108,5—109,5, 1,4830, 0,9406; и, —, 102—102,5, 1,4834, 0,9492; к, —, 111,5—112, 1,4830, 0,9406; л, —, 106,2, 1,4834, 0,9421; м, —, 116,5—117, 1,4828, 0,9374; н, 52,0, 110,5—111,5, 1,4826, 0,9349; о, 70,7, 118—119, 1,4851, 0,9365; п, 74,7, 118—119, 1,4890, 0,9385; р, 68,5, 126—127, 1,4876, 0,9395; с, 67,7, 91,5—92,5, 1,4935, 1,0012; т, —, 109—110, 1,5029, 0,9998. Ацетилированием IV ( $CH_3CO$ )<sub>2</sub>O получены V (приведены те же данные): а, —, 101—101,5, 1,4594, 0,9777; б, —, 113—114, 1,4608, 0,9668; в, 84,2, 121—122, 1,4609, 0,9559; г, 84,3, 114—115, 1,4632, 0,9610; д, 76,0, 137,5—138, 1,4610, 0,9458; е, 79,1, 129,5—130,5, 1,4603, 0,9445; ж, 88,0, 107,5—108, 1,4612, 0,9665; з, 68,0, 118—118,5, 1,4620, 0,9584; и, 74,0, 108—108,5, 1,4632, 0,9650; к, 70,0, 118,5—119,5, 1,4641, 0,9569; л, 74,4, 113,5—115,5, 1,4618, 0,9612; м, 68,6, 124,5—125,5, 1,4628, 0,9536; н, 73,4, 119—120, 1,4658, 0,9593; о, 71,4, 126—127, 1,4660, 0,9525; п, 67,9, 125,5—126, 1,4681, 0,9598; р, 72,4, 134—135, 1,4713, 0,9524; с, 83,9, 102—103, 1,4660, 1,0061; т, 61,4, 119—120, 1,4780, 1,0184. Пиролизом V в кварцевой трубке при 400—450° (скорость пропускания 1—2 капли в 1 мин.) получали следующие VI (приведены выход, т. кип. в  $^\circ C/100$  мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): а, —, 66,5—67,5, 1,4648, 0,8303; б, 67,7, 91,5—93, 1,4755, 0,8392; в, 52,5, 109,5—110,5, 1,4740, 0,8413; г, 42,0, 106—107, 1,4760, 0,8434; д, 46,1, 127—128, 1,4720, 0,8403; е, 20,6, 118—119, 1,4695, 0,8522; ж, 58,2, 79—80, 1,4658, 0,8293; з, 43,8, 100—104, 1,4718, 0,8374; и, 66,5, 83—85, 1,4702, 0,8364; к, 65,5, 101,5—103,5, 1,4748, 0,8399; л, 57,0, 87—90, 1,4715, 0,8326; м, 79,3, 110—111, 1,4770, 0,8412; н, 45,7, 68—72 (здесь и ниже при 200 мм), 1,4778, 0,8533; о, 42,2, 83,5—85, 1,4822, 0,8695; п, 59,2, 70,5—71,5, 1,4785, 0,8466; р, 64,2, 87—87,5, 1,4820, 0,8498; т, 42,3, 71—74°/760 мм, 1,5050, 0,9254. При пиролизе Vc наблюдалось размыкание цикла с образованием ацетатов бутенолов и, по-видимому, циклопентадиена. Правильность строения VI подтверждена сравнением VIa с аутентичным образцом, а также дегидрированием VIи и VIл над Pt/C и окислением полученных ароматич. углеводородов разб.  $HNO_3$  до соответственно фталевой и терефталевой к-т. В обоих случаях было получено 14,0—14,5% изофталевой к-ты. При пиролизе VIи и Vo над Pt/C при 350° происходит отщепление  $CH_3COOH$  и образуются соответственно 1,4-диметил-2-этилбензол и 1,4-диметил-2-пропилбензол. В. Антонов

60908. О *п*-цимоле и его производных. Сообщение 4. Дополнительные сведения о синтезе карвакрола. Штрубелль, Баумгертель (Weitere Ergebnisse über die Carvacrolsynthese. 4. Mitteilung über *p*-Cymol und seine Derivate. Strubell W., Baum-

gärtel H.), Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 2, 66—67 (нем.)

Разгонка полученного ранее карвакрола (I) (см. сообщение 3, РЖХим, 1958, 43276) в вакууме позволила выделить из него 65% I и 30% тимола (II), что находится в согласии с механизмом р-ции получения I, предложенной ранее (РЖХим, 1956, 25517). Однако теория требует образования I и II в равных кол-вах, что действительно и наблюдается, если исходить из 2-хлор-*n*-цимола, а не из 2-бром-*n*-цимола, как указано выше.

**В. Беликов**  
60909. Исследования в области кумуленов. **Болман, Кислих** (Untersuchungen in der Kumulen-Reihe. Bohlmann Ferdinand, Kieslich Klaus), Abhandl. Braunschweig. wiss. Ges., 1957, 9, 147—166 (нем.; рез. англ.)

Исследовано получение и свойства некоторых алициклич. и ароматич. замещ. кумуленов. В случае тетрафенилкумуляенов показано, что при нечетном числе двойных связей в цепи все четыре фенильные группы располагаются коллнарно, что ведет к дополнительной конъюгации, проявляющейся в батохромном сдвиге УФ-спектра и в облегчении хим. р-ций, напр. гидрирования. Синтезированы: 1,1,10,10-тетрафенилдексаэна (I), 1,1,6,6-тетрафенилгексаэна (II) и 1,1,5,5-тетрафенилпентаэна (III). При взаимодействии  $(C_6H_5)_2CO$  (IV) с  $NaC \equiv CC \equiv CH$  получен  $(C_6H_5)_2C(OH)C \equiv CC \equiv CH$  (V), димеризация которого приводит к  $(C_6H_5)_2C(OH)(C \equiv C)_2C(OH)(C_6H_5)_2$  (VI). По описанной методике (РЖХим, 1956, 35833), VI превращают в I. Из тетрагидрофенилпропилового эфира (VII) 1,1-дифенилпропин-2-ола-1 (VIII) в одну стадию получают II. IV при конденсации по Реформатскому с  $BrCH_2C \equiv CH$  дает три продукта:  $(C_6H_5)_2C(OH)CH_2C \equiv CH$  (IX),  $(C_6H_5)_2C(OH)CH=C=CH_2$  (X) и тетрафенилэтиленгликоль (XI). Дальнейшая конденсация IX с IV дает 1,1,5,5-тетрафенилпента-2-диол-1,5 (XII), который под действием  $PBr_3$  превращается в III. Гидратация полученного ранее 1,4-бис-(2,2,6,6-тетраметилциклогексиден)-бутатриена (XIII) (РЖХим, 1956, 50639) идет относительно быстро и имеет псевдо-мономолекулярный характер. При этом образуется 1,4-бис-(2,2,6,6-тетраметилциклогексиден)-бутен-1-он-3 (XIV). Попытки получения других алициклич. замещ. кумуленов не увенчались успехом. Полученный при взаимодействии 2,2,6-триметилциклогексана-1 (XV) и  $(BrMgC \equiv C)_2$  бис-(1-окси-2,2,6-триметилциклогексил-1)-бутандиол (XVI) при бромировании дает только бис-(2,2,6-триметилциклогексен-1-ил-1)-бутандиол (XVII). При хлорировании 1,4-бис-(2,2,6-триметилциклогексен-6-ил-1)-бутандиола-1,4 (XVIII), полученного из  $\beta$ -циклоцитраля (XIX) и  $BrMgC \equiv CMgBr$ , образуется 1,4-бис-(2,2,6-триметилциклогексен-5-илиден)-бутин-2 (XX). При конденсации 2,2,6,6-тетраметилциклогексана (XXI) с этоксиацетиленом (XXII) получен 2,2,6,6-тетраметил-1-этокситетраметилциклогексанол-1 (XXIII). Из XXIII гидрированием с последующим омылением синтезирован 2,2,6,6-тетраметилциклогексиден-1-ацетальдегид (XXIV); конденсация его с  $BrMgC \equiv CMgBr$  привела к бис-(2,2,6,6-тетраметилциклогексиден-1)-гексин-3-диолу-2,5 (XXV), при бромировании которого выделен бис-(1-бром-2,2,6,6-тетраметилциклогексил-1)-гексин-3-диен-1,5 (XXVI) и еще один дибромид неустойчивого строения. Р-р 4,5 г V в 150 мл  $CH_3OH$  смешивают с р-ром 18 г  $Si_2Cl_2$  в 150 мл воды и встряхивают в атмосфере  $O_2$  8 час. Эту операцию повторяют еще 2 раза и выделяют неочищ. VI в виде вязкого масла. 500 мг неочищ. VI в 250 мл  $C_6H_6$  встряхивают в атмосфере  $N_2$  с р-ром 20 г  $ZnCl_2$  в 80 мл 10%-ной HCl и хроматографированием на  $Al_2O_3$  получают р-р I (голубая зона) в  $C_6H_6$ . Р-р 18,2 г IV и 15 г  $BrCH_2C \equiv CH$  в 100 мл смеси эфир-тетрагидрофуран (1:1) медленно

прибавляют при 40° к суспензии активированной Zn-пыли в эфире, кипятят 30 мин., разлагают льдом и разб.  $H_2SO_4$  и полученный продукт перегоняют; получают 9,6 г фракции, т. кип. 110—125°/0,002 мм, и 6 г остатка, из которого выделяют XI, т. пл. 194°. Отгон освобождают хроматографированием от IV и получают 8 г смеси IX и X, содержащей 80% IX (по ИК-спектру). К р-ру 6 г неочищ. IX в 200 мл абс. эфира за 30 мин. прибавляют р-р  $C_2H_5MgBr$  (из 1,19 г Mg), нагревают 90 мин. при 50°, добавляют понемногу р-р 4,9 г IV в 50 мл эфира, кипятят 30 мин. и через 10 час. выделяют XII, выход 55% (6 г), т. пл. 123° (из бэл.-лигр.). 3,2 г XII в 150 мл  $C_6H_6$  кипятят 6 час. с 3 мл  $PBr_3$ , разлагают льдом и  $NaHCO_3$  и получают III, т. пл. 276° (из хлф.  $CH_3OH$ ), 2,5 г VIII, 18 г дигидрофенила и 3 капли  $POCl_3$  в 50 мл абс.  $C_6H_6$  нагревают 30 мин. при 50°, оставляют на 3 часа, нейтрализуют р-ром  $NaHCO_3$  и получают VII, выход 65%, т. пл. 98° (из бэл.). 230 мг VII и  $C_2H_5MgBr$  (из 28 мг Mg) кипятят в тетрагидрофуране 3 часа. Выход II 8% (по УФ-спектру). XIII получают по упомянутой прописи с выходом 90%, очищен кристаллизацией из эфира- $CH_3OH$  и хроматографией на  $Al_2O_3$  в петр. эфире, т. пл. 72—73° (из  $CH_3OH$ ). 500 мг XIII в 50 мл тетрагидрофурана, 38 мл  $CH_3OH$  и 12 мл 60%-ной  $H_2SO_4$  нагревают 15 час. при 70—80°, выделяют XIV, выход 40%, т. пл. 93° (из  $CH_3OH$ ). 6 г  $HC \equiv CC \equiv CH$  переводят в  $BrMgC \equiv CC \equiv CMgBr$ , покрывают 100 мл абс. эфира, прибавляют 22,5 г XV в 50 мл эфира и через 3 дня выделяют XVI, выход 45%, т. пл. 90—92° (из петр. эф.). К 3,225 г XVI в 100 мл эфира при 15° прибавляют 2,1 мл  $PBr_3$  в 50 мл эфира, через 10 час. кипятят 1 час и выделяют XVII, т. пл. 78° (из эф.  $CH_3OH$ ). 22 мл р-ра  $BrMgC \equiv CMgBr$  покрывают 70 мл эфира, добавляют 12,2 г XIX в 70 мл эфира и через 40 час. получают XVIII с выходом 45%, т. пл. 110° (из петр. эф.). К 726 мг XVIII в 50 мл эфира при -10° и 30 мин. прибавляют 0,3 мл  $SOCl_2$  в 20 мл эфира, через 30 мин. при -5° разлагают водой и получают XX, т. пл. 67° (из эф.-петр. эф.). К соединению Гриньяра из 16 г XXII понемногу прибавляют р-р 30 г XXI в 70 мл эфира, через 3 часа кипятят 30 мин. и получают XXIII, выход 70%, т. кип. 103,5—104°/2 мм. XXIII гидрируют в  $CH_3COOH$  над катализатором Линдлара и полученный продукт обрабатывают в 60 мл диоксана в течение 90 мин. 75 мл 10%-ной  $H_2SO_4$  и выделяют XXIV с выходом 53% (на XXI), т. кип. 79—83°/0,95 мм; динитрофенилгидразон, т. пл. 286° (из  $CH_3OH$ ). Из 17,7 г XXIV и  $BrMgC \equiv CMgBr$  (из 3 г Mg) за 28 час. получают 8 г неочищ. XXV, 3,93 г XXV в 60 мл эфира обрабатывают при 10° 1 мл  $PBr_3$  в 20 мл эфира, кипятят 2 часа, после чего выделяют XXVI, выход 53%, т. пл. ~180° (разл. из бэл.-петр. эф.), и в-во,  $C_{26}H_{40}Br_2$ , т. пл. 160° (из эф.  $CH_3OH$ ).

**В. Беликов**  
60910. Исследование производных дифенилметана. VII. О различном поведении 2,4-дихлоранизола и 2,4-дихлорфенола при конденсации с альдегидами. **Риншнейдер, Конен** (Über das unterschiedliche Verhalten von 2,4-Dichlor-anisol und 2,4-Dichlor-phenol bei der Kondensation mit Aldehyden. Untersuchungen an Diphenyl-methan-Derivaten. VII. Riemchneider der Randolph, Cohnen Walther, Chem. Ber., 1957, 90, № 12, 2720—2727 (нем.).

2,4-дихлорфенол (I) и 2,4-дихлоранизол (II) ведут себя различно при конденсации с  $CH_2O$  и хлорацетальдегидом (III). В то время как I конденсируется только в орто-положение, II замещается как в орто, так и в мета-положение, образуя смесь изомерных производных дифенилметана, строение которых установлено на основании того факта, что оксигруппа в орто-положении к метиленовому мостику не способна ацетилироваться  $CH_3COCl$  в присутствии Mg, а смеси  $(CH_3CO)_2O$  и  $CH_3COONa$  способна ацетилировать все

ний гидрокси-  
таты подтве-  
хлорфенол  
одинаково  
(4-RO-2,5-Cl<sub>2</sub>-  
140°; R = H,  
т. пл. 148°.  
30 мл лед. C  
вают при 30  
нонц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
3,5,5',5'-тетр  
ход 68%, т.  
эфир (V) (с  
тат, т. пл. 1  
перегонки с  
95%, экстрак  
хлор-5,5'-ди  
т. пл. 158—  
остается мас  
щее собой с  
хлор-2,5'-ди  
нагревают 5  
при 150°, ок  
IV и VII (1  
стабилизаци  
109°; 5'-моно  
тат, т. пл. 8  
VI дает  
(VIII), вых  
тат, т. пл. 1  
4 часа при  
2,4,6,2',4',6'-  
выход 97%,  
При конден  
получают 12  
100 мл 96%  
выделяют н  
продукта, н  
3,5 г (2,4-С  
159—162°. Д  
выход 98%,  
(из сп.). Сп  
вают 2 часа  
(3,5-Cl<sub>2</sub>-2-НО  
185,5° (из С  
тиловый эф  
нии 2 часа  
5,7,5',7'-тет  
34%, т. пл.  
тат 4 часа  
ROC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=O  
156° (из сп.  
R = H, т. п  
196,5° (из с  
получают е  
(3,5-дихлор-  
63%, т. пл.  
р-ром KOH  
194—195° (и  
диацетат, т.  
см. РЖХим,  
60911. Дух  
илового а  
tive de l  
Marc H  
1562—1564  
При восст  
statu nascen  
шого кол-в  
=CCONCH  
124°. В отли  
дов, I обра



кий гидроксил в этих соединениях. Полученные результаты подтверждены диэлектрич. измерениями. 2,5-дихлорфенол и 2,5-дихлоранизол, однако, ведут себя одинаково при конденсациях с  $\text{CH}_2\text{O}$  и III, образуя (4-RO-2,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHR}'$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CCl}_3$ , т. пл. 140°;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{CCl}_3$ , т. пл. 172°;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ , т. пл. 148°;  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ , т. пл. 172°. Р-р 0,1 моля I в 30 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 70 мл 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  обрабатывают при 30° р-ром 0,6 моля параформальдегида в 30 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , через 1 час выливают на лед и получают 3,5,3',5'-тетрахлор-2,2'-диоксидифенилметан (IV), выход 68%, т. пл. 169–170° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); диметилловый эфир (V) (с  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ), т. пл. 73–74,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); диацетат, т. пл. 129–130°. Аналогично из II получают после перегонки с паром продукт конденсации с выходом 95%, экстракция которого лигроином дает 2,4,2',4'-тетрахлор-5,5'-диметоксидифенилметан (VI), выход 29%, т. пл. 158–159° (из сл.). После отгонки лигроином остается масло (т. кип. 210–211°/0,5 мм), представляющее собой смесь V и диметилового эфира 3,5,2',4'-тетрахлор-2,5'-диоксидифенилметана (VII — дифенол); масло нагревают 5 час. с насыщ. р-ром  $\text{HBr}$ -газа в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 150°, охлаждают в жидком  $\text{NH}_3$  и получают смесь IV и VII (1:3), выход 71%, которую разделяют кристаллизацией из лигроином, получают VII, т. пл. 107–109°; 5'-моноацетат, т. пл. 117–119° (из лигр.); диацетат, т. пл. 87–89° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Деметилирование 20 г VI дает 2,4,2',4'-тетрахлор-5,5'-диоксидифенилметан (VIII), выход 74%, т. пл. 156–157° (из лигр.); диацетат, т. пл. 140–141° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 3 г VIII нагревают 4 часа при 150° с насыщ. р-ром  $\text{Cl}_2$  в  $\text{CCl}_4$ , получают 2,4,6,2',4',6'-гексахлор-3,3'-диоксидифенилметан (IX), выход 97%, т. пл. 216–217°; диацетат, т. пл. 206–207,5°. При конденсации 2,4,6-трихлорфенола в  $\text{CH}_2\text{O}$  также получают IX, выход 84%. 0,05 моля III, 0,1 моля II и 100 мл 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нагревают 5 час. при 50–60°, выливают на лед и перегоняют с паром, получают 18 г продукта, кристаллизация которого из  $\text{CH}_3\text{OH}$  дает 3,5 г (2,4- $\text{Cl}_2$ -5- $\text{ROC}_6\text{H}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{NCHCl}_3$  (X),  $\text{R} = \text{CH}_3$ , т. пл. 159–162°. Деметилирование X,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , дает X,  $\text{R} = \text{H}$ , выход 98%, т. пл. 216–217°; диацетат, т. пл. 184–185° (из сл.). Сплав 0,1 моля  $\text{Cl}_3\text{CCHO}$  и 0,2 моля I нагревают 2 часа при 50° с 150 мл 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , получают (3,5- $\text{Cl}_2$ -2- $\text{HOC}_6\text{H}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{NCHCl}_3$  (XI), выход 29%, т. пл. 184,5–185,5° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , хлф.); диацетат, т. пл. 183°; диметилловый эфир (с  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ), т. пл. 155–156°. При кипячении 2 часа 5 г XI и 5 г КОН в 50 мл спирта получают 5,7,5',7'-тетрахлор-(кумароно-2',3'; 2,3-кумарон), выход 34%, т. пл. 269–270° (из бzl.). 4,8 г X,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , кипятят 4 часа с 40 мл пиридина, получают (2,4- $\text{Cl}_2$ -5- $\text{ROC}_6\text{H}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CCl}_2$  (XII),  $\text{R} = \text{CH}_3$ , выход 70%, т. пл. 155–156° (из сл.). Аналогично из X,  $\text{R} = \text{H}$ , получают XII,  $\text{R} = \text{H}$ , т. пл. 180° (из лигр.); диацетат, т. пл. 194–196,5° (из сл.). При аналогичной обработке 6,5 г XI получают «пиридиновую соль»  $\beta,\beta$ -дихлор- $\alpha,\alpha$ -бис-(3,5-дихлор-2-оксифенил)-этилена (XIII этилен), выход 63%, т. пл. 191–192° (из сл.). Кипячением «соли» с р-ром КОН в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают XIII, выход 60%, т. пл. 194–195° (из хлф.) (не дает депрессии с «солью»); диацетат, т. пл. 187° (из сл.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 10362. В. Беликов

60911. Дубликативное гидрирование фенилпропаргилового альдегида. Дюран (Hydrogénation duplicative de l'aldéhyde phénylpropargylique. Durand Marc Henri, C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 10, 1562–1564 (франц.).

При восстановлении  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCHO}$  (I) водородом *in statu nascendi* ( $\text{Zn}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в присутствии небольшого кол-ва  $\text{CuSO}_4$  при  $-10^\circ$ ) получен  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCHONHCHONH}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  (II), выход 25%, т. пл. 123–124°. В отличие от алифатич.  $\alpha$ -ацетиленовых альдегидов, I образует при восстановлении лишь одну из двух

всозможных оптически недеятельных форм II (мезо-изомер или рацемат). При гидрировании над скелетным Ni II количественно превращается в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHONHCHONHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , т. пл. 134°. Неполное гидрирование II приводит к мезо-форме  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHONHCHONHCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ , т. пл. 157°.

А. Травин

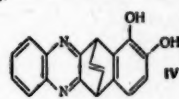
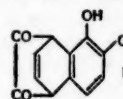
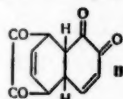
60912. Распирение цикла. Часть III. Изомеризация дибензиллиденовых производных циклогексанонов. Бернелл (Ring expansion. Part III. The isomerisation of dibenzylidene derivatives of cyclohexanones. Burnell R. H., J. Chem. Soc., 1958, March, 1307–1309 (англ.).

Ароматизация 2,4-добензиллиденспиро-[5,5]-ундекано-на-3 (I), т. пл. 183° [15 час. нагревание при 65° с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , насыщ.  $\text{HBr}$ ], представляющая собой, по-видимому, диенон-фенольную перегруппировку, сопровождается расширением цикла и приводит к ацетату 1',3'-добензил-2'-оксibenзоциклогептена, превращающемуся при кипячении со спирт. КОН в свободный фенол (II), т. кип. 285°; 3,5-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 158° (из сл.). Аналогичная ароматизация 2,6-добензиллиден-4-этил-4-метилциклогексанона (III), т. пл. 108°, приводит к ацетату 2,6-добензил-4-этил-3-метилфенола (IV), т. кип. 248°. Строение IV установлено по аналогии с диенон-фенольной перегруппировкой 4-этил-4-метилциклогексодиен-2,5-она-1 (V), ароматизация которого [12 час. стояния с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ] сопровождается перемещением  $\text{CH}_3$ -группы и приводит к 3-этил-4-метилфенолу (VI), т. кип. 226–228°; ДНБ, т. пл. 130° (из сл.). Синтезированы также дишперенилиденовые производные циклогексанона (VII), т. пл. 189°, 4-метил-4-этилциклогексанона (VIII), т. пл. 184°, и спиро-[5,5]-ундекано-на-3 (IX), т. пл. 203°, полученные с выходом ~80% кипячением 6 час. соответствующего кетона с шпероналем в присутствии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . VII в условиях, описанных для I и III, перегруппировывается с низким выходом, а VIII и IX не изменяются. Для получения V к охлажд. р-ру 4-этил-4-метилциклогексанона прибавляют р-р  $\text{Br}_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , затем  $\text{HBr}$ -к-ту и оставляют на 4 часа; образовавшийся 2,6-дибром-4-этил-4-метилциклогексанон, т. пл. 74° (из петр. эф.), после кипячения (4 мин.) с коллидином и хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  дает V; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 131° (из хлф.-сл.). Заведомый образец VI получен перегруппировкой Фриса *m*-крезиллацетата с последующим восстановлением образовавшегося 4-ацетил-3-метилфенола по Клемменсену. Приведены УФ- и ИК-спектры I–IV, VII–IX и УФ-спектры V и VI. Часть II см. РЖХим, 1958, 14379.

Л. Хейфиц

60913. Димер *o*-бензохинона. Харли-Мейсон, Лэрд (The dimer of *o*-benzoquinone. Harley-Mason John, Laird A. H., J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1718–1719 (англ.).

При окислении широкатехина (I)  $\text{Ag}_2\text{O}$  в ацетоне образуется димер *o*-бензохинона (II), который при нагревании в воде дает фенольный изомер (III). II полу-



чается только в полярных, но не содержащих гидроксильных групп р-рителях. К р-ру 2 г I в 100 мл ацетона прибавляют 8 г  $\text{Ag}_2\text{O}$ , встряхивают 10 мин., фильтруют и из фильтрата на следующий день выпадает 0,6–1 г II, т. пл. 125–130°, затем 194–195°. 1 г II кипятят 5 мин. с 50 мл воды, извлекают  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  и получают III, т. пл. 195–196° (из  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ -петр. эф.); диацетат, т. пл. 144°. К кипящему р-ру 0,359 г II в 50 мл спирта прибавляют 0,375 г *o*-фенилендиамина

в 20 мл спирта, получают (IV), т. пл. 333° (из сп.). Даны УФ- и ИК-спектры II и III. В. Великов

**60914.** Конденсация *n*-метоксид-*m*-метилизобутирофенона по Штоббе. Соффер, Дональдсон (The Stobbe condensation on *p*-methoxy-*m*-methylisobutyrophenone. Soffer Milton D., Donaldson Ann, J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 308—309 (англ.))

Описана конденсация по Штоббе *n*-метоксид-*m*-метилизобутирофенона (I) в 3-карбометокси-4-(*n*-метоксид-м-толил)-5-метилгексен-3-овую к-ту (II), синтезированную в качестве промежуточного продукта для подтверждения строения сесквитерпена копаена. I получают из 0,745 моля метилового эфира *o*-крезола и 1,04 моля изобутирилхлорида в CS<sub>2</sub> в присутствии 1,04 моля AlCl<sub>3</sub> (0°, 15 час.), выход 81%, т. кип. 110—115°/0,5 мм, т. пл. 22—23°; семикарбазон, т. пл. 144—145° (из водн. CH<sub>3</sub>OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 151—152° (из водн. CH<sub>3</sub>OH). II получают из 0,05 моля I и 0,18 моля диметилсукцината в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в присутствии NaNH. Для инициирования р-ции прибавляют несколько капель CH<sub>3</sub>OH и смесь нагревают до кипения, через 26 час. при ~20° выделяют один из стереоизомеров II с выходом 22%, т. пл. 120—121° (из бэл.-петр. эф., воды и гексана). Другой стереоизомер получают в виде свободной дикарбоновой к-ты омылением II 10%-ной NaOH, выход 60%, т. пл. 162—163° (из бэл.-петр. эф., водн. CH<sub>3</sub>OH, гексана). В качестве побочного продукта получают ангидрид γ,γ-ди-*n*-метоксифенилгидроксидной к-ты, т. пл. 121—121,5° (из бэл.-петр. эф.). Приведены ИК-спектры II. А. Сладков

**60915.** Халконы и родственные соединения. Часть IV. Присоединение цианистого водорода к халконам. Дейви, Тайви (Chalcones and related compounds. Part IV. Addition of hydrogen cyanide to chalcones. Davey W., Tivey D. J., J. Chem. Soc., 1958, March, 1230—1236 (англ.))

Изучено действие различных конденсирующих агентов на образование ArCH=CHCOAr' (I) действием ArCHO (II) на Ar'COCH<sub>3</sub> (III); наиболее активным оказались NaOH и CH<sub>3</sub>ONa. Действием KCN и CH<sub>3</sub>COOH на I получают ArCH(CN)CH<sub>2</sub>COAr' (IV) и небольшое кол-во Ar'COCH<sub>2</sub>CH(Ar)C(CN)(Ar)CH<sub>2</sub>COAr' (V); замена CH<sub>3</sub>COOH на HCl вызывает осмоление; применение H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и спирта повышает выход IV и предотвращает образование V; лучший результат получается при мол. отношении к-та: KCN = 1:2. Гидролиз IV в ArCOCH<sub>2</sub>CH(Ar)COOH (VI) приводит к маслообразным продуктам, поэтому из IV кипячением с р-ром HCl в CH<sub>3</sub>OH получают Ar'COCH<sub>2</sub>CH(Ar)COOCH<sub>3</sub> (VII); гидролизом разб. NaOH VII превращают в VI с хорошим выходом. Действием LiAlH<sub>4</sub> VII восстанавливаются до HOCH<sub>2</sub>(Ar')CH<sub>2</sub>CH(Ar)CH<sub>2</sub>OH (VIII). Восстановление VI, Ar = Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VIa) Na в спирте или KBH<sub>4</sub> приводит к лактону OCH(Ar')CH<sub>2</sub>CH(Ar)CO (IX), Ar = Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IXa). Действие скелетного Ni марки W-7 (KT) дает сиропообразное в-во, которое превращается в IX при щел. гидролизе или при перегонке в вакууме. Восстановлением VII KBH<sub>4</sub> также получают IX. Действием C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNH<sub>2</sub> (X) на VI или VII в горячей лед. CH<sub>3</sub>COOH

получают диарилгидридазины общей ф-лы N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N = C(Ar)CH<sub>2</sub>CH(Ar')CO (XI). Кипячением с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (XII) VI превращаются в ненасыщ. лактоны двух форм: OC(Ar')=CHCH(Ar)CO (XIII) (низкоплавкий) и OC(Ar')CH=C(Ar)CO (XIV) (высокоплавкий); по-видимому, XIV является димером. В случае VIa получают XIII, Ar = Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (XIIIa), с хорошим выходом и немного XIV, Ar = Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (XIVa). При дли-

тельном нагревании XIII в спирте или CH<sub>3</sub>COOH получается немного XIV. Продолжительным нагреванием VIa при т-рах, близких к т-рам плавления, получают небольшие кол-ва XIV. Другие VI при действии XII дают XIII и XIV с очень малым выходом. Гидрированием XIIIa получают C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COOH (XV) с хорошим выходом. I получают несколькими методами. Метод А: конденсацией II и III в водн. спирте в присутствии NaOH по ранее известному методу (Kohler, Chadwell, Organic Syntheses, Coll. vol. I, 2nd edn., p. 78); выход I, Ar = Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Ia), 89%. Метод Б: к 1 молю II, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IIa), 1 молю III, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IIIa) и небольшому кол-ву спирта (до гомогенности при 30°) прибавляют 5 н. NaOH до щел. р-ции на бриллиантовый желтый и еще 10%, подерживая т-ру 25—30°, отделяют воду, прибавляют спирт до гомогенности, повторяют эту операцию, пока не отделилась вся вода (0,5—5 час.), получают 76% Ia. Метод В: IIa и IIIa (по 1 молю) в 200 мл XII насыщают HCl-газом при < 30°, выдерживают 12 час. при ~20°, выливают в разб. NH<sub>4</sub>OH + лед (очистка перегонкой с паром и перекристаллизацией остатка), выход Ia 50%. Метод Г: к IIa и IIIa (по 1 молю) с небольшим кол-вом C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при 30° прибавляют несколько капель POCl<sub>3</sub> и выдерживают несколько часов при ~20°, очистка, как в методе В, выход 48%. Метод Д: к 1 молю IIa, 48%-ному р-ру BF<sub>3</sub> (1 моль) в CH<sub>3</sub>COOH в некотором кол-ву CH<sub>3</sub>COOH (для гомогенности) при 25—30° постепенно прибавляют 1 моль IIIa, через 12 час. (~20°) прибавляют р-р CH<sub>3</sub>COONa, очистка по методу В; выход 53%. Метод Е: 1 моль IIa в 200 мл абс. CH<sub>3</sub>OH при 30° прибавляют к CH<sub>3</sub>ONa (из 10 г Na и 100 мл CH<sub>3</sub>OH), прибавляют 1 моль IIIa, через несколько часов при ~20° разбавляют водой и Ia перекристаллизовывают, выход 71%. Для ранее известных I приводятся заместители в Ar и Ar', выход в % по методам Б—Е: 4-CH<sub>3</sub>O, —, 76, 50, 47, 52, 64; 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>O, 81, 66, 50, 62, 75; 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 55, —, —, 48; —, 3'-HO, 41, смола, смола, 10, 35; 4-CH<sub>3</sub>, 4'-CH<sub>3</sub>, 70, —, —, 77; 4-CH<sub>3</sub>, —, 42, 30, 20, —, 45; 4-NO, —, 37, 11, 20, 25, 31; —, 4'-CH<sub>3</sub>O, 81, 55, 45, —, 77; 4-NO<sub>2</sub>, —, 60, 80, 42, 35, 57; —, 3'-NO<sub>2</sub>, 75, 25, 10, —, смола; —, 4'-CH<sub>3</sub>, 35, 42, 22, 23, —. По методу Б получают следующие I (дают заместители в Ar и Ar', выход в %, т. пл. в °C): 3-NO, 4-CH<sub>3</sub>O, 74, 160—161 (из сп.); 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 36, 84 (из CH<sub>3</sub>OH); 2-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 30, 38—40 (из сп.); 2-Cl, 4-CH<sub>3</sub>O, 64, 89—90 (из сп.). К 0,1 молю II, Ar = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, и 0,1 молю III, Ar' = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> в 150 мл спирта при 30° прибавляют 5 мл 20%-ного NaOH; через 30 мин. отделяют воду, прибавляют спирт до гомогенности, повторяют операцию 1,5 часа, прибавляют 15 мл воды, оставляют на 3 часа при 0°, получают 57% I, Ar = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar' = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, т. пл. 78° (из сп.). К 41,6 г Ia в 700 мл спирта прибавляют 50 мл 7 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нагревают до 50° и медленно прибавляют 50 г KCN в 80 мл воды, кипятят 5 мин., разбавляют 200 мл воды, оставляют на 12 час. при ~20°, осадок извлекают кипящим спиртом (3 × 100 мл), из экстракта выделяют IV, Ar = Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IVa), выход 74%, т. пл. 126°. Аналогично получают IV (приводятся заместители в Ar, Ar', выход в %, т. пл. в °C): —, 4-CH<sub>3</sub>O, 86, 65; 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>O, 66, 113—114 (из сп.); 3-NO, —, 68, 173 (из сп.); 2,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 83, 125—126; 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 79, 105, 23, 5; IVa в 200 мл CH<sub>3</sub>OH при 25° насыщают HCl-газом, кипятят 1,5 часа, отгоняют 0,5 объема CH<sub>3</sub>OH, прибавляют 200 мл воды, через ~12 час. получают 24 г VII, Ar = Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VIIa), т. пл. 103° (из CH<sub>3</sub>OH). Аналогично синтезируют VII (приводятся заместители в Ar, Ar', выход в %, т. пл. в °C): —, 4-CH<sub>3</sub>O, 91, 96; 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>O, 85, 96—97 (из CH<sub>3</sub>OH); 4-NO, —, 83, 143—144; 2,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 83, 128—129 (из сп.); 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 73, 74—75, 26,8 г VIIa кипятят 2 часа со 100 мл

спирта и HCl, через т. пл. 152°. Показатели: 91, 163—164; 2,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 80, с 25 мл X через 1 час, выделяя маточного XIIIa, т. пл. XIV (привнесения в часас 250—260 (разл.); 4-нагревают этого спирта XIIIa гидрид Pd/C (2 моля петр. эф.). удачными 50 мл спирта воды и 95 выпаривают в-во растворя IXa, выход спирта гидрид 85% IXa. стители в 62, 77 (из 5 г VIIa э 1,5 г LiAlH<sub>4</sub> LiAlH<sub>4</sub>, раз 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, вы VII, Ar = Ar = Ar = 4-NO<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>COOH 100 мл водн т. пл. 121— водятся т 4-CH<sub>3</sub>O, и 4-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, и X спектры. Ч

**60916.** Оты и ангивании м. Лукерlic anhy methyl Donal (англ.) При вза C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl COOCH<sub>3</sub> (V к-та) и нафтойны щих аром ~ 30 мл и на 7 дн 68%, т. пл. COOCH<sub>3</sub>). ван также (выход 82 бавляют п лют на 7 ход 66%, чают анги VII, выхо 12 химия,



спирта и 100 мл 2 н. NaOH, прибавляют 120 мл 2 н. HCl, через ~ 12 час. при ~ 20° выделяется 80% VIa, т. пл. 152°. Аналогично получают VI (приводятся те же показатели): —, 4-CH<sub>3</sub>O, 93, 139—140; 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>O, 91, 163—164 (из сп.); 4-NO, —, 83, 143—144 (из CH<sub>3</sub>OH); 2,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 80, 127—128 (из сп.); 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 80, 179—180 (из сп.). 12,7 г VIa кипятят 3 часа с 25 мл XII, охлаждают, выливают в холодную воду, через 1 час осадок растворяют в 50 мл кипящего спирта, выделяют 1,7 г XIVa, т. пл. 283—285°, а из спирта маточного р-ра прибавлением воды выделяют 3,7 г XIIIa, т. пл. 107—108°. Аналогично получают XIII и XIV (приводятся заместители в Ar, Ar', время кипячения в часах, т. пл. XIII и XIV в °C): —, 4-CH<sub>3</sub>O, 2, 92, 250—260 (разл.); 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>O, 1,5, 106—107, 255—260 (разл.); 4-NO, —, 1, 131—132, 282—284 (разл.). 5 г VIa нагревают 2 часа при 165°, растворяют в 30 мл кипящего спирта, получают 0,2 г XIVa и 3,7 г XIIIa. 2 г XIIIa гидрируют в 25 мл спирта над 0,5 г 10%-ного Pd/C (2 моля H<sub>2</sub>), выделяют 60% XV, т. пл. 73—74° (из петр. эф.). Попытки гидрирования XIVa оказались неудачными вследствие нерастворимости в-ва. 5 г VIa в 50 мл спирта прибавляют медленно к 2 г KBH<sub>4</sub> в 5 мл воды и 95 мл спирта, выдерживают 5 час. при ~ 20°, выпаривают до 1/5 объема, подкисляют HCl, вязкое в-во растворяют в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, испарением р-рителя выделяют IXa, выход 80%, т. пл. 102° (метод A). 4 г VIa в 50 мл спирта гидрируют над 1 г КТ (337 мл H<sub>2</sub>), выделяют 85% IXa. Методом A получают IX (приводятся заместители в Ar, Ar', выход в %, т. пл. в °C): —, 4-CH<sub>3</sub>O, 62, 77 (из сп.); 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>O, 90, 136—137 (из сп.). 5 г VIIa экстрагируют из гильзы аппарата Сокслета в 1,5 г LiAlH<sub>4</sub> и 150 мл эфира, кипятят 2 часа, избыток LiAlH<sub>4</sub> разрушают этилацетатом, прибавляют 100 мл 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, из эфирного слоя выделяют VIII, Ar = Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, выход 66%, т. пл. 92°. Этим методом получают VIII, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ar' = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (33%, т. пл. 48—50°), Ar = Ar' = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (81%, 80—90°) и Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ar' = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (смола). 20 г VIIa и 6,6 г X в 170 мл CH<sub>3</sub>COOH нагревают 15 мин. при ~ 100°, прибавляют 100 мл воды, выделяется 75% XI, Ar = Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, т. пл. 121—123° (из сп.). Аналогично получают XI (приводятся те же показатели): 4-CH<sub>3</sub>O, —, 85, 94—95; 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>O, 56, 123. Для XIII, Ar = Ar' = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, и XIV, Ar = Ar' = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, приведены ИК-спектры. Часть III см. РЖХим, 1957, 63455.

В. Скородумов

60916. Образование эфира О-аронилгликолевой кислоты и ангидридов карбоновых кислот при С-аронилровании метилового эфира диазоуксусной кислоты. Лукер, Татчер (An O-arylglycollate and carboxylic anhydrides from the attempted C-arylation of methyl diazoacetate. Looker J. H., Thatcher Donald N.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 403—406 (англ.).

При взаимодействии N<sub>2</sub>CHCOOCH<sub>3</sub> (I) с 3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COCl (II, III к-та) получен 3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> (IV). При аналогичной р-ции I с 2-JC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl (V к-та) и хлорангиридами α-(VI к-та) и β-(VII к-та)-нафтольных к-т образуются ангидриды соответствующих ароматич. к-т. К 4,5 мл I прибавляют р-р 5 г II в ~ 30 мл CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>, оставляют на 24 часа при ~ 20° и на 7 дней в рефрижераторе; получают IV, выход 68%, т. пл. 131—132° (здесь и далее из CH<sub>3</sub>OH-CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>). Для доказательства строения IV синтезирован также взаимодействие Na-соли III с ClCH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> (выход 82%) и III с I, выход 18%. К 0,056 моля I прибавляют при 5° 0,026 моля хлорангирида VI и оставляют на 7 дней при 0—5°; получают ангидрид VI, выход 66%, т. пл. 147—148°. В близких условиях получают ангидрид V, выход 66%, т. пл. 76—77°, и ангидрид VII, выход 48%, т. пл. 137—138°.

А. Травин

60917. Конденсация альдегидов с β-кетозфирами.

Часть III. 3-окси-, 4-окси- и 3,4-диоксибензальдегиды. Пандия, Пандия (The condensation of aldehydes with β-keto-esters. Part III. 3-hydroxy-, 4-hydroxy- and 3:4-dihydroxy-benzaldehydes. Pandya Rajani K., (Miss), Pandya Kantilal C., J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 3, 231—237 (англ.)). Изучена конденсация ArCHO (I), всюду Ar = 3-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a), Ar = 4-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б) и Ar = 3,4-(OH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (в), с RCOCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II) в присутствии пиперидина (III), пиридина (IV) или 2,6-лутидина (V). Из I и II (R = CH<sub>3</sub>) при мол. соотношении 1:1 образуется ArCH=C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) COR (VI) (R = CH<sub>3</sub>) и при соотношении 1:2 получается ArCH[CH(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)COCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (VII) ⇌ ArCHCH(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C(CH<sub>3</sub>)(OH)CH<sub>2</sub>C(O)CHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Из I и II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) образуется только VI (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Таутомерия VII доказана получением различных продуктов гидролиза VII: при кипячении 4—6 час. с 40%-ным KOH получены соответствующие ArCH(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub> (VIII), что указывает на наличие открытой цепи; кипячение 2—3 часа VII (2,3 г) с лед. CH<sub>3</sub>COOH (4 мл), (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (0,6 мл) и 85%-ной фосфорной к-той (0,5 мл) приводит к соответствующим ArCHN(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C(CH<sub>3</sub>)=CHC(O)CHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (IX). К р-ру Ia, б и II в миним.

кол-ве абс. спирта добавляют спирт. р-р III (I:II:III как 1:1:0,1 или 1:2:0,1 моля) и оставляют при ~ 20° до полного затвердения массы. При применении IV или V (I:II:IV) (или V) как 1:1:6 (или 3) или 1:2:6 моля смесь нагревают на водяной бане 5—10 час. или дольше до тех пор, пока в пробе реакционной смеси не выпадет осадок при добавлении разб. HCl. С I в р-цию проводят при 20° 3—6 недель в отсутствие III—V (вызывающих осмоление) и р-рителей. В случаях, когда реакционная смесь не затвердевает, ее подкисляют разб. HCl, осадок отфильтровывают и кристаллизуют из абс. спирта или лед. CH<sub>3</sub>COOH. Гидролиз VIa, б (5—10%-ным NaOH) дает ArCH=C(COOH)COR (Xa, б); при гидролизе VIв образуется смола. VII образуют моно-2,4-динитрофенилгидразоны (ДНФГ). VI с NH<sub>2</sub>OH дают ArCH=CC(R)=NOCO (XI). Приведены Р и т. пл.

в °C последовательно в VIa—в, Xa—в и XIa—в: CH<sub>3</sub>, 140, 140, 130, 118, 121, —, 220 (разл.), 215 (разл.), 202; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 156, 180, 172, 134, 154, —, 197 (разл.), 206 (разл.), 204. Приведены т. пл. в °C последовательно в VIIa—в, VIIa—в и IXa—в: 170, 175, 163, 188, 210, 195, 80, 98, 107, т. пл. ДНФГ VIIa 224° (разл.), ДНФГ VIIб 219° (разл.).

Г. Крюкова

60918. Реакция Реформатского с замещенными бензальдегидами. Больман (Reformatsky-Reaktionen mit substituierten Benzaldehyden. Bohlmann Ferdinand), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1519—1529 (нем.).

В связи с синтезом мускаруфина (РЖХим, 1958, 18147) замечено, что BrCH<sub>2</sub>CH=CHCOOCH<sub>3</sub> (I) при р-ции Реформатского с C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO реагирует как винил-α-галлоидоэфира с образованием RCH=CHCH=CHCOOCH<sub>3</sub> (II R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), выход 25%, т. пл. 83° (из петр. эф.). Однако I с Zn и 2-CH<sub>3</sub>COOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO (III) или 2-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO реагирует аномально с переносом реакционного центра в α-положение, давая при циклизации 3-винилкумарин (IV), т. пл. 83° (из CH<sub>3</sub>OH), с выходами соответственно 30 и 40%. К 0,012 моля стружек Zn (обработанных H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>) и 5 мл тетрагидрофурана со следами J<sub>2</sub> при кипячении добавляли 0,01 моля альдегида и 0,012 моля I в 25 мл тетрагидрофурана, кипятили 15 мин. и разлагали H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для отделения воды от полученного карбинола добавляли C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, немного n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H и медленно отгоняли





соль, полученную при стоянии 12 час. Na-алкоголята с 0,1 моля соответствующего оксидифениламина в спирт. Р-ре, добавляли к 0,11 моля йодистого бутула и кипятили 3 часа. Приведены R и R' в I, выход в % по методу 1,2,3, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C: 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, H, 28, 87, —, 145/0,9, 72 (из сп.); 4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, H, 22, —, 81, 157—159/0,2, 46 (из петр. эф.); 3-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, H, 88, —, 73, 160—164/0,2, —; 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, H, —, —, 79, 182—185/1, —; 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 22, 70, —, 162—166/0,3, 94,5 (из петр. эф.); 4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 31, —, 81, 189—190/0,1, —; 3-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 3-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 69, —, —, 218—225/0,9, —. 0,1 моля алкокси-или диалкоксидифениламина в 180 мл толуола смешивают с 200 г 20%-ного р-ра SOCl<sub>2</sub> в толуоле, оставляют на 12 час. и затем нагревают до кипения; получены хлорангидриды замещ. дифенилкарбаминных к-т R<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R')COCl. Приведены R, R', выход в %, т. пл. в °C (из сп.): 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, H, 87, 126—127; 4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, H, 86, 62; 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 76, 101; 4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 76, 78. Кипячением (1 час) Na-диэтиламиноэтилата с соответствующим хлорангидридом к-ты получены R<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R')COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (II). Приведены R, R', выход в % т. кип. в °C/мм, т. пл. хлоргидрата в °C (из смеси петр. эф.-толуол): 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, H, 63, 185—189/3; 146—147 (из толуола); 4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, H (IIa), 64, 197—204/1,5, 106—107; 3-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, H (IIb), 54, 135/0,02, 116—119; 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, H, 59, 150/0,03, 136; 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 55, 180/0,3, 134—136; 4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 74, —, 109—115; 3-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 3-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 57, —, 97—98. Все полученные сложные эфиры и их хлоргидраты обладают высоким анестетич. действием. Самая высокая активность у IIa, который приблизительно в 76 раз более активен, чем кокаин (III), при поверхностной анестезии и приблизительно в 40 раз более активен, чем прокаин (IV) при инфльтрационной анестезии. IIb приблизительно в 6 раз менее ядовит, чем III, и значительно менее ядовит, чем IV, причем он приблизительно в 8 раз более активен, чем III, и в 15 раз активнее IV. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1958, 10698. Antonín Emr

60922. Окисление 3-феноксимезитола. Брусе (Oxidation of 3-phenoxy-mesitol. Bruice Thomas C.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 246—248 (англ.)

Описано получение 3-феноксимезитола (I) и окисление его K<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (II). К р-ру 264 г броммезитола в 225 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O прибавляют при 15—20° р-р 85 мл HNO<sub>3</sub> (d 1,51) в 160 мл смеси (1:1) CH<sub>3</sub>COOH-(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, выдерживают несколько часов при 20°, нагревают 15 мин. при 50°, выливают в 2,5 л холодного рассола и выделяют нитроброммезитил (III), выход 47—48%, т. пл. 54—56° (из сп.), т. кип. 127°/3 мм. К суспензии C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa (33 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH и 7,2 г Na) в безводн. диэтиловом эфире диэтиленгликоля прибавляют 0,9 г медной бронзы и 29,4 г III, кипятят 6 час., выливают в 200 мл 5%-ного р-ра NaHCO<sub>3</sub> и выделяют нитрофеноксимезитил (IV), выход 20%, т. пл. 66—68°. т. кип. 100°/1 мм. Нагреванием 25,7 г IV в 250 мл 95%-ного спирта с 15 мл 100%-ного гидразингидрата в присутствии скелетного Ni получают хлоргидрат 3-феноксимезидина (V), выход 84%, т. пл. 239—246°; ацетильное производное, т. пл. 168—169° (из n-гептана-бэл.; сп.-воды). V переводят в I через соль диазония, кипячением ее с р-ром 80 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 340 мл воды, выход I 98%; α-нафилуретан, т. пл. 173°. 0,0145 моля I в 200 мл 5%-ного КОН обрабатывают 30 мин. р-ром 0,0155 моля II в 25 мл 5%-ного КОН. Через 2,5 часа нейтрализуют CH<sub>3</sub>COOH, извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, упаривают в вакууме, извлекают n-гептаном I (выход 52%) и остаток хроматографируют на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, промытой к-той. Получают 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетраметил-2,2'-дифеноксидибензил, выход 14%, т. пл. 154—155°, и 2,6-диметил-1-окситрифеноксидибензиловый спирт, выход 10%, т. пл. 132—133° (из сп.). Предложен радикальный механизм окисления I. А. Сладков

60923. Некоторые производные трет-бутилбензола.

Белл (Some derivatives of *ter*-butylbenzene. Bell F.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 120—126 (англ.)

Синтезирован ряд производных трет-бутилбензола (ТБ), атомные пространственные модели которых могут быть построены только с трудом. К кипящему р-ру 10 г 4-метил-3,5-динитро-ТБ (I) в 60 мл спирта прибавляют 25 г Na<sub>2</sub>S в 50 мл воды, выливают в воду и подкислением разб. HCl выделяют хлоргидрат нитро-амина, который превращают в 4-метил-3-ацетиамидо-5-нитро-ТБ, т. пл. 139° (из сп.), и в 4-метил-3-(n-толуолсульфамидо)-5-нитро-ТБ (II), т. пл. 176° (из CH<sub>3</sub>COOH). Бромированием II N-бромсукцинимидом (III) получают монобромпроизводное II, т. пл. 199° (из CH<sub>3</sub>COOH). II при кипячении с SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> дает моноклорпроизводное, т. пл. 193°. К кипящему р-ру 5 г I в 50 мл спирта прибавляют 33 г SnCl<sub>2</sub> в 35 мл конц. HCl, через 30 мин. отгоняют спирт, подщелачивают и извлекают эфиром 4-метил-3,5-диамино-ТБ, т. пл. 98° (из водн. CH<sub>3</sub>OH); 4-метил-3,5-диацетиамидо-ТБ (IV), т. пл. 302—304° (из сп.); 4-метил-3,5-ди-(n-толуолсульфамидо)-ТБ (V), т. пл. 212° (из CH<sub>3</sub>COO). V при действии III дает монобромпроизводное, т. пл. 217—220° (из CH<sub>3</sub>COOH). IV превращают при помощи SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в дихлорзамещ. т. пл. 267°, которое дает тетраацетильное производное, т. пл. 216° (из CH<sub>3</sub>COOH). V образует дихлорзамещ. т. пл. 220—222°, и трихлорзамещ., т. пл. 169—171°. Последнее при восстановлении Zn-пылью в CH<sub>3</sub>COOH превращается в моноклорпроизводное V, т. пл. 220—222° (из CH<sub>3</sub>COOH). 10 г 1,4-дибром-2,5-ди-трет-бутилбензола вносят в смесь 10 мл дымящей HNO<sub>3</sub> и 40 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и через 2 дня отфильтровывают 1,4-дибром-2,5-ди-трет-бутил-3-нитробензол (VI), выход 6 г, т. пл. 129° (из сп.). VI не восстанавливается при действии SnCl<sub>2</sub> + HCl (к-та). Р-р 18 г 4-трет-бутил-3,5-динитробензойной к-ты (VII) в 120 мл воды и 18 мл конц. NH<sub>4</sub>OH насыщают при 50° H<sub>2</sub>S и добавлением CH<sub>3</sub>COOH осаждают 3-амино-4-трет-бутил-5-нитробензойную к-ту (VIII), выход 12 г, т. пл. 230° (разл.; из водн. сп.); ацетильное производное (AII), т. пл. 253—255° (из CH<sub>3</sub>COOH). 5 г VIII, 15 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1,5 г NaNO<sub>2</sub> выливают на лед и прибавляют к р-ру Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> в HBr (к-та); выделяют 3-бром-4-трет-бутил-5-нитробензойную к-ту (IX), т. пл. 238—241°. При действии на IX SOCl<sub>2</sub> и последующей обработке анилином получают 3-бром-4-трет-бутил-5-нитробензанилид, т. пл. 193—194° (из CH<sub>3</sub>COOH). 3-йод-4-трет-бутил-5-нитробензойную к-ту, т. пл. 229—232° (из CH<sub>3</sub>COOH), синтезируют аналогично IX. 27 г AgNO<sub>3</sub> в 90 мл воды прибавляют к смеси 27 г 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH, 600 мл CH<sub>3</sub>COOH, 90 мл конц. HNO<sub>3</sub> и 7,8 мл брома, перемешивают 30 мин., нагревают почти до кипения, фильтруют и разбавляют; выпадает 3-бром-4-трет-бутилбензойная к-та (X), выход 16 г, т. пл. 179° (из CH<sub>3</sub>COOH). Хлорангидрид X, т. кип. 170°/30 мм, т. пл. 60—61°, превращают в амид, т. пл. 123°, который при обработке NaBrO дает 2-бром-4-амино-ТБ; хлоргидрат, т. пл. 242° (разл.); AII, т. пл. 144° (из сп.). Бромированием 4-ацетиамидо-ТБ в CH<sub>3</sub>COOH получают 3-бром-4-ацетиамидо-ТБ, т. пл. 159°, который дает 3-бром-4-амино-ТБ, т. кип. 150°/20 мм; 3-бром-4-(n-толуолсульфамидо)-ТБ (XI), т. пл. 111° (из CH<sub>3</sub>COOH). 5 г X вносят в 50 мл дымящей HNO<sub>3</sub> при охлаждении и выливают на лед; при обработке осадка петр. эфиром выделяют два моноклорпроизводн. X: а) т. пл. 240—242° (из CH<sub>3</sub>COOH); анилид, т. пл. 205° (из CH<sub>3</sub>COOH), и б) т. пл. 170—172° (из CH<sub>3</sub>COOH); анилид, т. пл. 219—221°. 2,5-ди-трет-бутилдитаганилид, т. пл. 156° (из сп.), дает моноклорпроизводное, т. пл. 185° (из сп.). 2,5-ди-трет-бутил-N-(n-толуолсульфонил)-анилини (XII) при действии хлора в CHCl<sub>3</sub> дает 4-хлорпроизводное, т. пл. 170° (из CH<sub>3</sub>COOH). При хлорировании XII SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> образуется 2,4-дихлор-5-(n-толуолсульфамидо)-

ТБ, т. пл. 150° [тождественный продукту хлорирования 3-(*n*-толуолсульфамидо)-ТБ], который при гидролизе конц.  $H_2SO_4$  и последующем ацетилировании превращается в 2,4-дихлор-5-ацетамидо-ТБ, т. пл. 120—122°. 3-нитро-4-амино-ТБ диазотируют, превращают в 3-нитро-4-хлор-ТБ, который восстанавливают  $SnCl_2 + HCl$  (к-та) в 3-амино-4-хлор-ТБ; 3-(*n*-толуолсульфамидо)-4-хлор-ТБ (XIII), т. пл. 143°. XIII при действии III в пиридине дает 2-бром-4-хлор-5-*n*-толуолсульфамидо-ТБ (XIV), т. пл. 140°. XIV получают также из 4-бром-2,5-ди-*трет*-бутил-*N*-*n*-толуолсульфониланилина. XI дает монохлорпроизводное, т. пл. 158—160°. При нагревании VII в хинолине с Cu при 200° получают 2,6-динитро-ТБ, т. пл. 106° (из сл.). В тех же условиях 4-*трет*-бутил-2,5-динитробензойная к-та дает 2,5-динитро-ТБ, т. пл. 98° (из сл.). 11 г 3-нитро-4-ацетамидо-ТБ постепенно вносят в 50 мл дымящей  $HNO_3$  при охлаждении и выливанием на лед выделяют 3,5-динитро-4-ацетамидо-ТБ (XV), выход 4,3 г, т. пл. 132° (из сл.). XV при гидролизе КОН в водн. спирте дает 3,5-динитро-4-амино-ТБ (XVI) с небольшим выходом, т. пл. 130° (из сл.). XVI ацетируется, но не изменяется при действии  $n$ - $CH_3C_6H_4SO_2Cl$  в пиридине. Бромированием 2,5-ди-*трет*-бутиланилина (см. РЖХим, 1956, 43108) получают монобромпроизводное, т. пл. 262—266° (из  $o$ - $C_6H_4Cl_2$ ). 3-амино-ТБ при действии брома или III дает дибромпроизводное, т. пл. 222—226° (из  $o$ - $C_6H_4Cl_2$ ). Восстановлением 1,4-динитро-2,5-ди-*трет*-бутилбензола  $SnCl_2 + HCl$  (к-та) получают 1,4-диамино-2,5-ди-*трет*-бутилбензол (XVII), т. пл. 172—173° (из бзл.). При добавлении 2 молей брома к *p*-ру 1 моля XVII в  $CH_3COOH$  получают 2,5-ди-*трет*-бутилбензохинон (XVIII), т. пл. 153° (из сл.), который не изменяется при обработке  $SO_2$  в кипящем 80%-ном спирте. При действии III в пиридине на XVII образуется дибромдизимид XVIII, т. пл. 121° (из сл.). XVII диазотируют в конц.  $H_2SO_4$  и профильтрованный *p*-р приливают к *p*-ру KJ; выделяют 1,4-ди-*трет*-бутил-2,5-дифторбензол (XIX), т. пл. 138° (из сл.). 0,75 г XIX, 0,75 мл дымящей  $HNO_3$  и 3 мл  $H_2SO_4$  оставляют на 2 дня; получают 1,4-ди-*трет*-бутил-2-йод-5-нитробензол, т. пл. 97° (из сл.). П. Аронович

60924. Улучшенный метод получения 1-йод-2,4-динитробензола. Баннетт, Коннер (Improved preparation of 1-iodo-2,4-dinitrobenzene. Bunnett J. F., Conner R. M., J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 305—306 (англ.))

Найдено, что *p*-ция 2,4-( $NO_2$ ) $_2C_6H_3Cl$  (0,2 моля) с NaJ (1 моль) в *p*-ре  $HCON(CH_3)_2$  (200 мл) (кипение 15 мин., затем выливание на лед) дает до 70% 2,4-( $NO_2$ ) $_2C_6H_3J$ , т. пл. 88,5—90° (из смеси петр. эф. и бзл., *т*-ра —20°, вновь из петр. эф.). При проведении *p*-ции в  $(CH_3)_2SO$  (кипение 1 час с последующим выливанием в воду и выдержкой 5 дней) образуется смола, из которой петр. эфиром выделено 5% 2,4-( $NO_2$ ) $_2C_6H_3SCH_3$ , т. пл. 126—127° (из сл.). Г. Крюкова

60925. Бисхлорметилирование алкоксибензолов и применение полученных продуктов в некоторых синтезах. Миджоян А. Л., Ароян А. А., Изв. АН АрмССР, Сер. хим. н., 1957, 10, № 3, 203—212

В развитие опубликованной ранее работы (см. Научн. труды Ереванск. гос. ун-та, Сер. хим., 1952, 26, 21) осуществлено бисхлорметилирование метокси-(I), этокси-, пропокси-, изопропокси-, буюкси- и изобуюксибензолов действием формалина и конц.  $HCl$  (к-ты). В смесь 0,25 моля I, 120 мл 40%-ного водн.  $CH_2O$ , 100 мл конц.  $HCl$  (к-ты) и 75 мл  $C_6H_6$  при 0—1° пропускали 2,5—3 часа ток  $HCl$  (газа), через 8 час. (20°) выделили 1,3-бисхлорметил-4-метоксибензол (IIa), выход 90,6%, т. пл. 64—65° (из бзл.-литр.), т. кип. 141—143°/14 мм. Аналогично получили следующие 1,3-бисхлорметил-4-алкоксибензолы (IIб—е) (приведены алкоксигруппа, выход в %, т. кип. в °C/14 мм, т. пл. в °C,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ):

этоксис, 84, 148—149, 41—43, —, —; пропоксис, 65,2, 157—162, —, 1,5450, 1,1852; изопропоксис, 74, 154—159, —, 1,5410, 1,1636; буюксис, 48,5, 164—169, —, 1,5390, 1,4440; изобуюксис, 50,2, 162—166, —, 1,5370, 1,1461. Наряду с IIa—е наблюдалось образование монохлорметилных производных, причем в случае IIд и IIе выделяли соответственно 4-буюксис-(т. кип. 136—138°/14 мм)- и 4-изобуюксис-(т. кип. 136—137°/14 мм)-бензилхлориды. Строение IIa—е доказано окислением  $KMnO_4$  в присутствии КОН в соответствующие изофталевые к-ты, причем из IIa получена 4-метоксизофталевая к-та с выходом 71%, а из IIб 4-этоксизофталевая к-та (выход 65%). С целью получения в-в с потенциальной кураре-подобной активностью осуществлен синтез 2,4-( $R'$ - $NCH_2$ ) $_2C_6H_3OR$  (III). Приведены для III ( $R' = CH_3$ )  $R$ , выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ , т. пл. йодэтлата в °C:  $CH_3$ , 78,5, 155—156/14, 1,5150, 0,9719, 213—215, 199—202;  $C_2H_5$ , 77,2, 135—136/14, 1,5050, 0,9565, 208—210, 198—200;  $n$ - $C_3H_7$ , 78,4, 145—146/14, 1,5050, 0,9501, 227—230, 202—204; *изо*- $C_3H_7$ , 80,1, 137—138/5, 1,5005, 0,9417, 232—235, 188—191;  $n$ - $C_4H_9$ , 81,0, 155—156/5, 1,5050, 0,9434, 208—210, 168—171; *изо*- $C_4H_9$ , 79,3, 153—154/6, 1,5018, 0,9374, 217—220, 135—137. Для III ( $R' = C_2H_5$ ) (значения те же):  $CH_3$ , 90,6, 150—151/14, 1,5022, 0,9451, 183—186, 200—202;  $C_2H_5$ , 88,5, 157—158/14, 1,4975, 0,9397, 185—187, 185—187;  $C_3H_7$ , 94,1, 162—164/14, 1,4970, 0,9308, 186—188, —; *изо*- $C_3H_7$ , 86,6, 159—160/14, 1,4930, 0,9247, 133—136, —;  $C_4H_9$ , 89,5, 195—197/10, 1,4970, 0,9263, 132—135, —; *изо*- $C_4H_9$ , 88,7, 183—184/9, 1,4960, 0,9269, 103—106, —; получены также хлоргидраты III.

В. Антонов

60926. Исследования в области местных анестетиков. V. 4-алкоксипроизводные хлоргидратов (*N,N*-диэтил-*N*-(*n*-бутилглицил)-2,6-дихлоранилидов. Лемпер, Беке, Герр (Vizsgálatok a helyiérzéstelenítők köréből. V. Az (*N,N*-diethyl-*N*-(*n*-butylglycyl)-2,6-dichloranilidhidroklorid 4-alkoxiszármazékai. Lempert Károly, Beke Dénes, Herr Ferenc), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 10, 352—355 (венг.; реценз. нем.))

Синтезированы 4- $RO$ -2,6- $Cl_2C_6H_2NHCOSCH_2NRR'$  (I) с целью изучения влияния  $RO$ -групп на фармакологич. активность. К 100 мл  $C_3H_7OH$ , насыщ. при 0—5°  $HCl$  (газ), прибавляют 10 г *n*-нитрозофенола (II) через ~ 12 час. после отгонки *p*-рителя и подщелачивании перегоняют с водяным паром, выделяют 4- $RO$ -2,6- $Cl_2C_6H_2NH_2$  (III),  $R = C_3H_7$ , выход 79%. Аналогично получен (во время добавления II пропускают  $HCl$ ) III,  $R = C_4H_9$ , выход 70%. К 7,8 г III,  $R = C_2H_5$ , в 15 г расплавленной  $ClCH_2COOH$  прибавляют при 60—70° 4,3 г  $ClCH_2COCl_2$ , нагревают 10 мин. при 100°, разбавляют водой, осадок отфильтровывают и высушивают при 70°, получают ~ 100% 4- $RO$ -2,6- $Cl_2C_6H_2NHCOSCH_2Cl$  (IV), ( $R' = C_2H_5$ ), т. пл. 160—161° (из  $C_6H_5Cl$  или  $CH_3OH$ ). Аналогично получены IV (даны  $R$ , т. пл. в °C):  $CH_3$ , 180—181;  $C_3H_7$ , 129—131;  $C_4H_9$ , 128—129. Превращение IV в I проводилось кипячением с 2,6 моля  $RR'NH$  в  $C_6H_6$ , выход 70—75%. Хлоргидраты (XG) I  $NRR' = NHC_2H_5$  (Ia), получены кристаллизацией I из  $HCl$  (к-та). XG I,  $NRR' = N(C_2H_5)_2$  (Iб), очень гигроскопичны, поэтому в некоторых случаях получены нитраты (HT) Iб действием  $AgNO_3$  на XG Iб (для Ia и Iб даны  $R$ , соль, выход в %, т. пл. в °C, в скобках *p*-ритель для Iб:  $CH_3$ , XG, 56, 165—166 (метилэтилкетон);  $C_2H_5$ , HT, 56, 124 (хлф-эф.);  $C_3H_7$ , HT, 44, 128 (метилэтилкетон);  $C_4H_9$ , HT, 30, 120 (абс. сп.-эф.); для Ia (везде XG):  $CH_3$ , 68, 200—201 (абс. сп.);  $C_2H_5$ , 85, 199—200 (абс. сп.-эф.);  $C_3H_7$ , 57, 201—203 (абс. сп.);  $C_4H_9$ , 73, 194—195 (абс. сп.-эф.). Активность в инфльтрационной анестезии, токсичность и тканераздражающий эффект I характерно изменяются с увеличением  $R$ . С. Розенфельд



60927. Аналгетики. Часть I. Некоторые арилокси-пропаноламины. Библи, Петров, Стивенсон (Analgesics. Part I. Some aryloxypropanolamines. Beasley Y. M., Miss, Petrov V., Stephenson O.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1958, 10, № 1, 47—59 (англ.).

В поисках новых аналгетиков, пригодных для перорального применения, синтезирован ряд  $\text{ArOCH}_2\text{CHONHCH}_2\text{NRR}'$  (I),  $\text{ArO}(\text{CH}_2)_n\text{NC}_5\text{H}_{10}$  (II). I получают по схеме: конденсацией фенолов с эпихлоргидрином (III) в присутствии водн. щелочи (8—20 час.,  $\sim 20^\circ$ , 10—

20%-ный избыток III) получают  $\text{ArOCH}_2\text{CHONHCH}_2\text{O}$  (IV) [обычно загрязнены  $\sim 5\%$  соответствующего  $\text{ArOCH}_2\text{CHONHCH}_2\text{Cl}$  (V)]; выход IV невелик, в основном, образуется V; увеличение кол-ва щелочи ведет к образованию некоторого кол-ва  $\text{ArOCH}_2\text{CHONHCH}_2\text{OAr}$  (VI); к такому же результату приводит и повышение т-ры; кроме того, имеет место гидролиз IV до  $\text{ArOCH}_2\text{CHONHCH}_2\text{OH}$  (VII); образование VII возможно также при р-ции фенолов с глицидным алколем (VIII), получающимся при гидролизе III. При обработке аминами IV превращаются в I; в случае первичных аминов при этом получают с небольшим выходом  $(\text{ArOCH}_2\text{CHONHCH}_2)_2\text{NR}$  (IX); с избытком IV вторичные амины типа пиперидина могут образовывать комплекс неизвестного строения, а также четвертичные соли  $\{(\text{ArOCH}_2\text{CHONHCH}_2)_2\text{NC}_5\text{H}_{10}\}^+\text{Cl}^-$  (X), образующиеся за счет р-ции I с V; с пиперазином получается смесь I,  $\text{NRR}' = \text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}$  (XI) и IX,  $\text{NR} = \text{NC}_4\text{H}_8\text{N}$  (XII); разделение XI и XII осуществляют перегонкой или действием  $\text{CS}_2$ , с которым XI дает кристаллич. продукт присоединения. I получают также действием аминов на V. К 3 молям о-крезола в 3 л н. КОН при  $15^\circ$  за 10 мин. прибавляют 3,3 моля III, размешивают 16 час. при  $20^\circ$ , извлекают  $\text{CHCl}_3$ , из экстракта получают 4 фракции: а 343 г, т. кип.  $104-107/2$  мм; кипячение 6 час. с р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  превращает в VII,  $\text{Ar} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (VIa), т. пл.  $70-72^\circ$  (из  $\text{CCl}_4$ ); б 97 г, т. кип.  $107-140/2$  мм [кипячение с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  4 часа превращает в I,  $\text{Ar} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ , т. кип.  $138/2$  мм; йодметилат, т. пл.  $151-153^\circ$ ; в 40 г, т. кип.  $156-174/2$  мм (неочищ. VIIa); г остаток, VI,  $\text{Ar} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , т. кип.  $170/0,5$  мм. 2 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (XIII), 2,2 моля III и некоторое кол-во КОН в 2 л воды размешивают 16 час. при  $20-23^\circ$ , извлекают  $\text{CHCl}_3$ , выделяют перегонкой продукты р-ции [приводятся кол-во КОН в молях, кол-во образующихся IV,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$  (т. кип.  $80/1$  мм), V,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$  (Va) (т. кип.  $106/0,5$  мм,  $112/1$  мм,  $118-120/1,3$  мм) и VI,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$  (т. пл.  $81^\circ$ ) в г: 0,1, —, — (вес фракции с т. кип.  $90-115/1$  мм, 103 г), 0; 0,5, —, — (230 г, т. кип.  $96-112/1$  мм), 8; 1, 162, 58, 9; 1,2, 195, 3, 25; 2, 113,5, 0, 42,5. Конденсацией III с 2-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>СОСН<sub>3</sub> в водн. щелочи получают IV,  $\text{Ar} = 2\text{-CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4$  (IVa), т. кип.  $120/0,3$  мм, т. пл.  $46-48^\circ$  (из эф.-петр. эф.). Р-цией IVa с  $\text{HNC}_5\text{H}_9$  получают I,  $\text{Ar} = 2\text{-CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{NRR}' = \text{NC}_5\text{H}_9$ ; хлоридрат (XГ), т. пл.  $126-128^\circ$  (из сп.-эф.). Конденсацией 2 молей IV,  $\text{Ar} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , с 4,4'-дипиридилом в  $\text{C}_6\text{H}_6$  (в присутствии следов спирта) получают  $\text{N,N}'$ -бис-(2-окси-3-о-толилокси)-пропил-4,4'-дипиридил, т. пл.  $153-156^\circ$  (из сп.); ди-ХГ, т. пл.  $293^\circ$  (разл.).  $\text{N,N}'$ -бис-(3-о-аллилфенокси-2-окси)-пропил-4,4'-дипиридил, т. пл.  $106-107^\circ$  (из этилацетата-петр. эф.); ди-ДХГ, т. пл.  $244-246^\circ$  (из сп.-эф.). 2 моля XIII, 2,2 моля III и 1 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 2 л воды размешивают 20 час. при  $22^\circ$ , получают 31% Va; при проведении р-ции 70 час. выход Va 35%. Из 2 молей  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , 2,2 моля III и 1,1 моля  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 1 л воды (46 час.,  $20^\circ$ ), получают 6% V,  $\text{Ar} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , т. кип.  $110/0,5$  мм. К 3 молям циклогексанола и 1 молю III за 10 мин. прибавляют 2,3 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на-

гревают 40 час. при  $\sim 100^\circ$ , выделяют V,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_{11}$  (Vb), т. кип.  $84/0,5$  мм. 3,4,5-( $\text{CH}_3\text{O}$ )<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$  при нагревании растворяют в 4,5 моля III, прибавляют 5 капель  $\text{NC}_5\text{H}_9$ , нагревают при  $\sim 100^\circ$  до экзотермич. р-ции и далее 6 час., выделяют V,  $\text{Ar} = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2$  (Vb), т. кип.  $180/0,5$  мм, т. пл.  $87-89^\circ$  (из этилацетата-петр. эф.). 1 моль IV,  $\text{Ar} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , при охлаждении ледом прибавляют к 2,2 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  в 250 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , кипятят  $\sim 12$  час., охлаждают до  $15-20^\circ$ , удаляют избыток амина, при охлаждении выделяется 150 г I,  $\text{Ar} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ , т. пл.  $87^\circ$ ; из маточного р-ра выделяют 42 г IX,  $\text{Ar} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , т. кип.  $210/0,2$  мм. К 2 молям  $\text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 200 мл спирта прибавляют IV,  $\text{Ar} = 2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , кипятят 30 мин., разбавляют водой до помутнения, оставляют на  $\sim 12$  час., выделяется 23 г IX,  $\text{Ar} = 2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{NR} = \text{NC}_4\text{H}_8\text{N}$ , т. пл.  $182^\circ$  (после кипячения в сп.); ди-ХГ, т. пл.  $230-233^\circ$  (из водн. сп.); фильтрат разбавляют водой, извлекают  $\text{CHCl}_3$ , из экстракта выделяют вязкое в-во [т. кип.  $164-170/0,3$  мм; пикрат (ПК), т. пл.  $195-197^\circ$  (из этилацетата)]; 10 г последнего в 40 мл спирта растирают с 5 мл  $\text{CS}_2$ , через  $\sim 12$  час. взвесь осадка в спирте насыщают  $\text{HCl}$ -газом, кипятят 30 мин., удаляют р-ритель, получают 8,6 г ди-ХГ I,  $\text{Ar} = 2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{NRR}' = \text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}$ , т. пл.  $205-208^\circ$  (из сп.). 9,6 г Vb и 2,2 моля  $\text{HNC}_5\text{H}_9$  нагревают 16 час. при  $\sim 100^\circ$ , прибавляют 50 мл  $\text{CHCl}_3$ , из фильтрата выделяют I,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ , т. кип.  $110/0,3$  мм. Кипячением Vb в спирте с 50 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $d$  0,88), переводением в ХГ после выпаривания до суха получают ХГ I,  $\text{Ar} = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ , т. пл.  $198-200^\circ$  (из сп.-эф.). 184,5 г IV,  $\text{Ar} = 2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , и 1,05 моля  $\text{HNC}_5\text{H}_9$  в 500 мл петр. эфира (т. кип.  $60-80^\circ$ ) после экзотермич. р-ции кипятят 2 часа, получают I,  $\text{Ar} = 2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{NRR}' = \text{NC}_5\text{H}_9$  (Ia), 12,85 г  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$  и 14,1 г 3-пиридил-(1)-1,2-эпоксипропана нагревают до  $90^\circ$ , после экзотермич. р-ции нагревают при  $< 105^\circ$  2 часа, получают Ia; т. кип.  $128/0,1$  мм, т. пл.  $72-73^\circ$  (из петр. эф.); ацетилсалицилат (АПС), т. пл.  $114-116^\circ$  (из петр. эф.-следы сп.). Для I переисчисляются  $\text{Ar}$ ,  $\text{R}$  и  $\text{R}'$  или  $\text{NRR}'$ , основание (ОЕ) или (и) соль, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$  или т. пл. в  $^\circ\text{C}$ :  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , ОЕ, 156/0,1;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_9$ , ОЕ, 55, О-ацетильное производное (АП), т. кип.  $124/0,1$  мм;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{NC}_4\text{H}_8$ , ОЕ, 124/0,4, ХГ, 121—122;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ , *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , ХГ, 132;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ , *втор*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , ХГ, 98;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ , ОЕ, 68, ХГ, 93;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , ОЕ, 84;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , ХГ, 130;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , ХГ, 166;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ , пиридил-2, ОЕ, 138;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , ОЕ, 206/0,4;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , ОЕ, 230/0,1;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_9$ , ОЕ, 56—58, ХГ, 128—130;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 2-метилпиперидил, ОЕ, 80—82, ХГ, 162—164;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 4-метилпиперидил, ОЕ, 54—55;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 3-этоксикарбонилпиперидил, ХГ, 139—140;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ , ОЕ, 68—69;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{NC}_4\text{H}_8$ , ОЕ, 126/0,4, ХГ, 108—110;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\beta$ -метилпирролидил (?  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ ), ОЕ, 120/0,6, ХГ, 161—163;  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , ХГ, 154—156;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , ОЕ, 132/0,5;  $2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , ОЕ, 103, ХГ, 118;  $2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_7$ , ОЕ, 102, ХГ, 111;  $2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , ОЕ, 75, ХГ, 134;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ , ОЕ, 85—88, ПК, 139;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , ОЕ, 85—88;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ , ОЕ, 93—95;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , ОЕ, 88—90, ПК, 170—171;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ , ОЕ, 64—68, ХГ, 100—102;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ , *втор*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , ОЕ, 140/0,5, ХГ, 150—152;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , ОЕ, 64—68;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ , *изо*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , ОЕ, 137/0,2, ХГ, 119—121;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ , ОЕ, 62—65;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , ОЕ, 184/0,1;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ , 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , ОЕ, 75—78, ПК, 130—133;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , ОЕ, 85—87;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , ОЕ, 184—188/0,3;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , ОЕ, 81—84, ПК, 204—205, ХГ, 178—179;  $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CONH}_2$ , ОЕ,

113—115; 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, OE, 110—114/0,4; 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, OE, 136—140/0,1; 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, OE, 192—194/0,5; 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, OE, 206/0,3; 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, OE, 71—73, XГ, 145—147, АПС, 114—116, салцилат (СТ), 119 (АП, т. кип. 136°/0,1 мм); 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, OE, 66—69; 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, OE, 132/0,5, 60—61; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, OE, 74; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, XГ, 182; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OE, 100; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, XГ, 163; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, OE, 109; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OE, 180/0,3; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, OE, 68; 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, OE, 94—96; 2,4,6-Cl<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, OE, 109; 2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, OE, 72, XГ, 146—149, АП, 119—121, АПС, 119—121; 2-JC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, XГ, 163—165; 2-Cl-4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOCC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, XГ, 158—160; 2,6-Cl<sub>2</sub>-4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOCC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, OE, 74—76, XГ, 143—145; 4-CH<sub>3</sub>OOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OE, 121; 4-CH<sub>3</sub>OOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, XГ, 179; 2-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, 140/0,1, XГ, 188; 4-CH<sub>3</sub>CONC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, XГ, 174—176; нафтил-2, H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OE, 100, XГ, 187; 1-хлорнафтил-2, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, XГ, 174—175; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, OE, 110/0,3; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, XГ, 138—140; 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OE, 71, XГ, 94; 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, OE, 86, XГ, 100; 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, OE, 67—70; 2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, OE, 135/0,3; 2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>, OE, 94; 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, OE, 134—136/0,1; 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OE, 122/0,1; 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, OE, 140/0,5; 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OE, 75, XГ, 167; 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, OE, 78, XГ, 175; 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, OE, 101; 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, OE, 50, XГ, 164; 3,4,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, XГ, 143—145; 3,4,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, XГ, 192—194. К 0,25 моля 1,2,3-(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> в 200 мл спирта при кипячении прибавляют 1 г NaNO<sub>2</sub> и 100 мл 60%-ной HNO<sub>3</sub>, после экзотермич. р-ции кипятят еще 10 мин., при охлаждении до 25° выделяется 24 г 2,6-диметоксibenзохинона, т. пл. 262—263° (после кипячения в спирте); из объединенных фильтратов выделяют 8,7 г 3,4,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (XIV), т. пл. 104° (из CH<sub>3</sub>OH). 3,4,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XV), т. пл. 112—114° (получен гидрированием XIV над скелетным Ni, выход 97%); XГ, т. пл. 256° (разл.; из сп.). Из 2,2 г XГ и 0,8 г NaCN в 20 мл воды получают (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub>, т. пл. 178° (из воды). Конденсацией 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ОН с 3 молями Br(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br в спирте в присутствии 1 экв C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa получают 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br, т. кип. 185—190°/85—90 мм; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br, т. кип. 198—200°/20 мм; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br, т. кип. 226—228°/30 мм; 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br, т. кип. 98°/0,25 мм; 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br, т. кип. 118/0,25 мм. Для II приводятся Ag, n, OE или соль, т. кип. в °C/мм или т. пл. в °C: 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3, OE, 115/0,1, XГ, 157; 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4, OE, 120/0,1, XГ, 128; 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 5, OE, 122/0,01; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3, OE, 114—116/0,1; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4, OE, 132—134/0,1; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 5, OE, 142—144/0,1; 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3, OE, 124/0,2, XГ, 155—156, ПК, 157; 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 5, OE, 136—138/0,2, XГ, 140—143. Анагетич. активность I увеличивается при переходе от моно- и диалкиламинопроизводных к производным пиперидина, пирролидина или морфолина. II оказались малоактивными. В. С.

60928. О синтезах новых соединений местноанестетического действия. Сообщение I. α-Амино-3-алкилацетанилиды, обладающие местноанестетическим действием. Эльшлегер (Über lokalanästhesierende α-Amino-3-alkyl-acetanilide. (1. Mitteilung über Synt-hesen neuer Verbindungen mit lokalanästhetischer Wirkung). Oelschläger Herbert), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 12, 587—596 (нем.)

При поисках новых в-в, обладающих местноанестетич. действием (МАД), получены некоторые RNHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>R' (I) (R = алкил, n = 1 или 2, R' = остаток амина) по схеме: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COR (II) → 3 R-COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (III) (III могут иметь и другие заместители в ароматич. ядре) [III получают также из 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl (IV) по

методу Фриделя — Крафта (ФК)] → ArNH<sub>2</sub> (V) [некоторые V получают также гидрированием 3-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COR (VI) → ArNHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Cl (VII) → I. При нитровании II, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (IIa), по ранее описанному методу (Morgan V. G., Watson H. B., J. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind., 1936, 55, 29 T) в качестве побочного продукта получается 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COC(=NOH)CH<sub>3</sub> (VIII) (доказано встречным синтезом). 0,3 моля II за 15 мин. прибавляют (кристаллич. II в расплавленном состоянии) к 500 г 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при т-ре от -15 до -40°, охлаждают до -25°, за 30—45 мин. при < -25° прибавляют охлажд. до -5° смесь 39 г 65%-ной HNO<sub>3</sub> в 300 г 20%-ного олеума, размешивают 30 мин. при < -25°, выливают на лед, отфильтровывают неочищ. III (выход 80—100%), перекристаллизовывают из CH<sub>3</sub>OH или спирта, в случае высокоплавящихся III с прибавлением *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН (при получении жидких III их извлекают эфиром); для III приводятся R, заместители в ароматич. ядре, помимо NO<sub>2</sub>, выход в %, т. кип. в °C/мм или т. пл. в °C: CH<sub>3</sub>, —, 80, 78—79; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, — (IIIa), 75, 99—101; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, —, 69, 64—65; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, —, 30, 153—156/3; CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 88, 60—61; CH<sub>3</sub>, 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (IIIб), 71, 143—144/0,8; CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 90, 98; CH<sub>3</sub>, 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O (IIIв), 83, 67—68; CH<sub>3</sub>, 4-F, 15, 49—50; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub> (IIIг), 68, 50—51; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 96, 101; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 4-Cl, 10, 61; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 4-CH<sub>3</sub> (IIIд), 92, 75—77. Нитрованием 0,1 моля 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> синтезируют 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>-6-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (IX), выход 60%, т. пл. 132—133° (из CH<sub>3</sub>OH-ацетон). По ФК получают III (даны R, кол-ва исходных в-в, условия р-ции, выход в %, т. пл. в °C): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 0,5 моля IV + 390 г C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + 73 г AlCl<sub>3</sub>, обычные для ФК, 93, 94—96 (из *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН + CH<sub>3</sub>ОН); 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 0,5 моля IV + 59,4 г CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + 200 г CCl<sub>4</sub> + 80 г AlCl<sub>3</sub>, внесение AlCl<sub>3</sub> за 2 часа, размешивание 8 час. при 20°, 10 мин. при 60°, затем как обычно, 83, 93—94 (из сп.); 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>, 0,3 моля IV + 45,5 г 1,2-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> + 200 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> + 48 г AlCl<sub>3</sub>, внесение AlCl<sub>3</sub> за 3 часа, размешивание 10 час. при 20°, 2 часа при 50—60°, 41, 135 (т. кип. 238—240°/5 мм). Гидрированием III над Pd-чернью (ПЧ) с прибавлением моногидрата H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (IX) (активатор) по ранее описанному методу (РЖХим, 1957, 37592), получают V (приводятся Ar, исходный III, выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C, производное, т. пл. производного в °C): 2,5-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, IIIб, 50, 123—127/12, —, апетильное (АП) 153—154 (из толуола); 2-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-5-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, IIIв, 85, 126—129/3, 33—34 (из петр. эф.), пикрат (ПК), 151—153 (бэл.); 2-CH<sub>3</sub>-5-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, IIIг, 79, 117—119/9, —, ПК, 160 (из бэл.); 2-CH<sub>3</sub>-5-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, IIIд, 84, 129—130/9 (n<sup>20</sup>D 1,5322), —, ПК, 135—136, 0,05 моля VI, R = CH<sub>3</sub>, и 7 г IX в 50 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH гидрируют над 0,5 г ПЧ при 20° и 2,5 атм 60 мин., получают V, Ar = 3-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, выход 81%, т. кип. 97—99°/10 мм. Аналогично из VI, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, синтезируют V, Ar = 3-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, выход 85%, т. кип. 119—120°/22 мм, а из 0,025 моля IX и 3,2 г IX в 75 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH (1 г ПЧ, 20° и 2,5 атм, 135 мин.) получают V, Ar = 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-4,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, выход 60%, т. кип. 185—188°/20 мм, т. пл. 56—57°; АП, т. пл. 146—148°; хлоргидрат (XГ), т. пл. 208—210° (из C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН-эф.). К 0,1 моля V и 20 г NaHCO<sub>3</sub> в 150 мл ацетона прибавляют за 1 час 0,1 моля + 5% ClCH<sub>2</sub>COCl или ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCl, размешивают 30 мин., не выделяя VII, прибавляют 0,3 моля соответствующего вторичного амина в 50 мл толуола, кипятят 6 час., от фильтрата в вакууме отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 5%-ной HCl, в-ва не основного характера экстрагируют эфиром, водн. р-р подщелачивают, извлекают эфиром или CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, из экстракта выделяют I (приводятся R, R', n, выход в %, т. кип. в °C/мм, n<sup>20</sup>D, т. пл. в °C ПК, в скобках р-ритель): 3-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, 1, 73, 197—199/0,4, —, 156—157 (бэл.); 3-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 1, 83, 213—214/0,6, —, — (XГ, т. пл. 162—



163°); 3-С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-6-СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2-метилпиперидил, 1, 72, 190—191/0,5, т. пл. 88—89° (из петр. эф.), —; 3-С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-6-СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ОСН<sub>3</sub>, 1, 80, 207—209/1, 1,5265, 135 (бэл.-ацетон); 3-С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-6-СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 1, 72, 185—186/1, 1,5909, 125—126 (бэл.-ацетон); 3-С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-6-СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 1, 81, 183—184/0,8, 1,5174, 122 (толуол); 3,6-(С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 1, 63, 171—173/0,8, 1,5226, 148 (ацетон-эф.); 3-С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-6-СН<sub>3</sub>ОС<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 1, 87, 179—180/1, 1,5241, 158—160; 3-С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-6-С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОС<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 1, 83, 170—171/0,6, 1,5196, 133—134; 3-С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-6-СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 2, 91, 194/0,8, 1,5304, 95—97 (ацетон-эф.). 0,4 моля IIа нитруют смесью 58 г HNO<sub>3</sub> (d 1,42) и 180 г конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, получают IIIа, выход 50%, т. пл. 100°. 5 г неочищ. IIIа встряхивают с 25 мл 5%-ного NaOH и дважды извлекают IIIа смесью эфира с СН<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, из цел. р-ра подкислением и экстракцией эфиром выделяют 1,3 г VIII, т. пл. 166—167°; из р-ра в эфире-СН<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> выделяют 3,65 г IIIа, т. пл. 100—102°. К 0,18 моля IIIа в 125 мл С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН при 75° за 1 час прибавляют одновременно 23 г С<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ОНО и 6 мл 38%-ной HCl, размешивают 1 час при 75°, охлаждают, переносят в избыток 5%-ного NaOH при ~0°, дважды извлекают эфиром, к водн. р-ру прибавляют 6%-ную HCl при 0°, эфиром экстрагируют VIII, выход 86%. I обладают сильным МАД при опытах на роговице глаза кролика; превосходят новокаин при проводниковой анестезии на лягушках, но по силе МАД слабее ксилокаина.

В. Скородумов

60929. 2-ариламинотропаны. II. Бромирование 2-анилино- и 2-(*n*-толуидино)-тропона. Исэда (On 2-arylamino tropones. II. Bromination of 2-anilino- and 2-(*p*-toluidino) tropones. Iseda Syun), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 7, 694—698 (англ.)

Изучено бромирование 2-анилино-(I) и 2-(*n*-толуидино)-(II)-тропона. I в СН<sub>3</sub>COOH в присутствии безводн. СН<sub>3</sub>COONa вне зависимости от кол-ва Br<sub>2</sub> дает

2-R-4-R'C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHC=CHCN=СВrСН=СВrСО (III), где R = H, R' = Br (IIIа); из II в тех же условиях получается III, R = H, R' = CH<sub>3</sub> (IIIб), или III, R = Br, R' = CH<sub>3</sub> (IIIв), в зависимости от кол-ва Br<sub>2</sub>; в отсутствие СН<sub>3</sub>COONa из I получается IIIа, а из II получается IIIв. При нагревании с 4 н. спирт КОН IIIа гидролизует до 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> [N-ацетильное производное (АП), т. пл. 163,5°] и 3,5-дибромтрополона (IV), т. пл. 152°; *n*-толуидиновая соль, т. пл. 122,5°; IIIб в этих условиях превращается в 4-CH<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> (АП, т. пл. 153°) и IV. IIIв не изменяется при кипячении 30 мин. с 2 н. спирт. КОН, но при кипячении 6—8 час. с 6 н. спирт. КОН гидролизует до 3-Br-4-NH<sub>2</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>СН<sub>3</sub> (V) (АП, т. пл. 118—119°) и IV; кипячение (3 часа) с СН<sub>3</sub>ONa в СН<sub>3</sub>ОН приводит IIIв главным образом (73%) к 2-Br-4-CH<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br-4'-COOH-2' (VI) [т. пл. 247°; метиловый эфир (VIa) (получен действием СН<sub>2</sub>N<sub>2</sub>), т. пл. 93—94°] и небольшие кол-ва IV

и V. Бромирование 4-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC=CHCBr=CHCN=СВrСО (VII), где R = H (VIIа) или CH<sub>3</sub> (VIIб), СН<sub>3</sub>COOH в присутствии СН<sub>3</sub>COONa или без него приводит к 2-R-4-

R'C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHC=CHCBr=CHCN=СВrСО (VIII), где R = H, R' = Br (VIIIа) (т. пл. 294,5°) или R = Br, R' = CH<sub>3</sub> (VIIIб) соответственно. К 3 ммоль I в 5 мл лед. СН<sub>3</sub>COOH прибавляют 6,3 ммоль Br<sub>2</sub> в СН<sub>3</sub>COOH (1 мл Br<sub>2</sub> в 1 мл), через 3 часа получают 0,51 г IIIа; прибавлением 0,51 г Br<sub>2</sub> выделяют еще IIIа, общий выход ~100%, т. пл. 262—262,8° (из этилацетата). Тот же IIIа получают при применении 3,5 или 4—5 молей Br<sub>2</sub>. IIIа устойчив при кипячении с 5%-ным NH<sub>4</sub>ОН или при встряхивании бензольного р-ра с 2%-ным NaOH. К 1 ммоль II и 0,5 г безводн. СН<sub>3</sub>COONa в 4 мл СН<sub>3</sub>COOH при охлаждении прибавляют 1,1 ммоль Br<sub>2</sub>, через ~12 час. 0,21 г осадка растворяют в 50 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,

органич. слой промывают водой, разб. HCl, разб. NaOH и водой, получают IIIб, т. пл. 180—181° (из этилацетата). Из маточного р-ра после прибавления 2 ммоль Br<sub>2</sub> при 30° через 40 час. выделяется 0,18 г IIIв, т. пл. 190° (из этилацетата). К 0,21 г II в 4 мл лед. СН<sub>3</sub>COOH прибавляют 3,1 ммоль Br<sub>2</sub>, через 5 час. отделяют 88% IIIв. При прибавлении 1,1 ммоль Br<sub>2</sub> в тех же условиях в течение нескольких дней осадка не образуется; при дальнейшем добавлении 0,22 г Br<sub>2</sub> или при однократном прибавлении 2,5 ммоль Br<sub>2</sub> выделяется 0,35 г IIIб, 0,7 г VIIа и 2 г безводн. СН<sub>3</sub>COONa в 60 мл лед. СН<sub>3</sub>COOH нагревают, охлаждают, прибавляют 0,5 г Br<sub>2</sub>, через ~12 час. отделяют 0,5 г VIIа, т. пл. 294—295° (из бэл. или этилацетата). Аналогично из 1,2 г VIIб получают 1,2 г VIIб, т. пл. 264° (из бэл.); из маточного р-ра выделяют 0,14 г в-ва с т. пл. 213—215°. Приведены УФ- и ИК-спектры IIIа, б, в, VI и VIIа и УФ-спектр VIIа. Все т-ры плавления исправлены. Сообщ. I см. РЖХим, 1957, 7973. В. Скородумов

60930. О взаимодействии эпиксисоединений с аминами. Бодендорф, Детке (Über die Umsetzung von Epoxyden mit Aminen. Bodendorf K., Dettke K. Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 2, 77—82 (нем.))

В противоположность ранее опубликованным данным (Supniewsky J., Bany T., Przemysl. chem., 1951, 7, (30), 287—291) показано, что при взаимодействии 1-фенил-1,2-эпоксипропана (I) с СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> образуется 65% изоэфедрина и 17% псевдоэфедрина, эфедрин же не получается совершенно. СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> при действии на эпиксикоричный спирт (II) дают продукты с аминотропной исключительно в α-положении (III) и (IV) соответственно. 1-Фенил-1-окси-2-йод-3-ацетокси-пропан (V) и 1-фенил-2-бромпропандиол-1,3 (VI) при взаимодействии с СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> дают III и IV. 12 г I и спирт. СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (избыток 3 моля) нагревают 10 час. при 100°, отгоняют спирт и СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, выделяют смесь хлоргидратов и обрабатывают ее ацетоном. Нерастворимая в ацетоне часть — хлоргидрат изоэфедрина, выход 66%, т. пл. 189—190° (из изопропанола); основание, т. кип. 135—138°—17 мм. т. пл. 58—59° (из петр. эф.); йодметилат, т. пл. 229—231° (из разб. сп.); оксалат, т. пл. 241—242° (из сп.). Из растворимой в ацетоне части выделено основание псевдоэфедрина, выход 16,4%, т. пл. 117—118° (из 60%-ного сп.); хлоргидрат, т. пл. 164° (из изопропанола). В тех же условиях из 4 г II и СН<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (избыток 5 молей) получают III, выход 96%, т. пл. 111—112°; хлоргидрат, т. пл. 159—160°. Аналогично из II и NH<sub>3</sub> (избыток 3,5 моля) получают IV, выход 98%, масло; хлоргидрат, т. пл. 219—220°. Из V получается 65% III и 30% IV; из VI 30% III и 40% IV. 20 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>ОН в 200 мл влажного эфира понемногу обрабатывают при охлаждении льдом и освещении 30 г HgO и 34 г J<sub>2</sub>, фильтруют, обрабатывают бисульфитом, сушат, отгоняют 1/3 эфира и через 4 дня в холодильнике получают V, выход 15%, т. пл. 80—81°. 80 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHBrCHBrCH<sub>2</sub>ОН и 35 г HgCl<sub>2</sub> в 220 мл 64%-ного водн. ацетона кипятят 1,5 часа, упаривают в вакууме, растворяют в эфире, обрабатывают р-ром NaCl и получают VI, выход 50%, т. пл. 65—65,5° (из бэл.-петр. эф.).

В. Белikov

60931. Двухмагнийевый станид как восстановитель.

Сообщение I. Канканян А. Г., Казарян К. Н., Гитакан ашхатутюннер. Ереван амалсаран, Науч. тр. Ереванск. ун-т, 1957, 60, 83—92 (рез. арм.)

Восстановлением C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (6,02 г) сплавом (14,85 г) MgSn (с содержанием Mg 28,42%) за 2 часа при 0—10° получен C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> (I) с выходом 82%. При проведении р-ции (2 часа, кипение) в щел. среде (10%-ный водн. NaOH + спирт) получен гидразобензол (II) с выходом 92%. Восстановлением α-нитронафталина (100%-ный избыток Mg<sub>2</sub>Sn, 1 час кипения)

в водно-спиртовой среде получено ~ 70%  $\alpha$ -нафтил-амин. В тех же условиях азобензол превращается в II с выходом 96—98%, а  $n$ -аминоазобензол (3 часа, 60—70°) в I и  $n$ -фенилендиамин с максим. выходом 89%.

Г. Крюкова  
60932. Двухмагнийевый станид как восстановитель. Сообщение 2. Канкян А. Г., Казарян К. Н., Гитакан ашхатутюннер. Ереван амалсаран, Научн. тр. Ереванск. ун-т, 1957, 60, 93—99 (рез. арм.).

Осуществлено восстановление бензофенона (2 г) с помощью  $Mg_2Sn$  (6 г, содержание Mg 29,07%) в водн., водно-щелочно-спирт., и водно-спирт. (с  $CH_3OH$  и с  $C_2H_5OH$ ) средах с выходами полученного бензгидрола соответственно 80, 97, 69, 52 и 50%. Восстановление кетона Михлера (I) (кипчение 2 часа) в водно-спирто-щел. среде (5%-ный р-р NaOH в 50%-ном спирте) дало тетраметил-4,4-диаминобензгидрол (II) с выходом 45,5%; восстановление I в водн. среде практически не протекает, а в водно-спирт. среде (кипчение 2 часа) выход II 61,4%, т. пл. 97—99° (из эф.). Качеств. опытами показана возможность восстановления индиготина и аттрахинона.

Г. Крюкова  
60933. Область применения модифицированного метода Кижнера — Вольфа. Хуан Мин-лун, Чжун Тун-шэн, Гу Ду-синь, Чжоу Вэй-шань (Huang Minlon, Chung Tung-shun, Ku Tu-sing, Chow Wei-zan), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 3, 238—240 (кит.; рез. нем.).

Исследовано применение метода Кижнера — Вольфа к  $\alpha$ -ам, чувствительным к щелочи или склонным к циклизации в условиях р-ции. В случае бензила и бензоина выходы улучшаются, если щелочь вводить после. В случае фенилпропеновой к-ты выход нормального продукта восстановления также зависит от того, в какое время вводить щелочь. В противоположность бензоилуксусной к-те и дибензоилэтану  $\beta$ -бензоилпропионовая к-та дает нормальный продукт р-ции. Бензальацетофенон, бензальацетон и окись мезитила дают производные циклопропана, в то время как циклич.  $\alpha,\beta$ -ненасыщ. кетоны дают нормальные продукты р-ции, причем происходит передвижение двойной связи. Фулфурол дает нормальный продукт р-ции с плохим выходом.

В. Великов  
60934.  $o$ -[ $o$ -(Диметиламинометил) - фенил]-бензальдегид. Окисление трет-бутилхроматом по Оппенгауэру. Берш, Млецко  $o$ -[ $o$ -(Dimethylaminomethyl)-phenyl]-benzaldehyd. Zur Oppenauer-Oxydation mit tert. Butylchromat. Bersch H. W., Mletzko A. von), Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 2, 91—94 (нем.).

Окисление  $o$ -[ $o$ -(диметиламинометил)-фенил]-бензильового спирта (I) р-ром трет-бутилхромата в  $C_6H_6$  по Оппенгауэру (сначала при 0°, затем 4 дня при ~ 20°) с последующим разрушением избытка окислителя щавелевой к-той приводит к  $o$ -[ $o$ -(диметиламинометил)-фенил]-бензальдегиду (II), выход 90%, т. кип. 125—127°/0,5 мм. Аналогичное окисление I с разрушением избытка окислителя гидразинсульфатом (III) приводит к азину II (IV) [выход 60%, т. пл. 132—132,5° (из эф.); дийодметилат, т. пл. 216—217° (разл.; из сп.)], который образуется также при взаимодействии II с III. Обработка спирт. р-ра IV водно-спирт. р-ром  $NH_2OH \cdot HCl$  в присутствии  $CH_3COOK$  приводит к оксиму II, т. пл. 153—154° (из водн. сп.), образующемуся также при непосредственном окисмировании II. Взаимодействие IV с эфирным р-ром  $C_6H_5Li$  (сначала при ~ 20°, затем 30 мин. на водяной бане) и последующая обработка разб. HCl приводит к смеси двух (по-видимому, атропиоизомерных) соединений строения  $o$ -( $CH_3$ )<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с т. пл. 97—103° (из  $CH_3OH$ ) и т. пл. 101—104° (из  $CH_3OH$ ), образующихся в результате присоединения  $C_6H_5Li$  к одной из C=N-связей и восста-

новления другой. При взаимодействии II с эфирным р-ром  $C_6H_5Li$  образуется  $o$ -[ $o$ -(диметиламинометил)-фенил]-бензгидрол с т. пл. 97,5—98,5° (из сп.) и небольшое кол-во его атропиоизомера с т. пл. 167—168°.

Л. Хейфц  
60935. Присоединение фенилуксусной кислоты к пищевым основаниям с образованием  $\beta$ -аминокислот. Бибер, Сайте, Цзян (Addition of phenylacetic acid to a Schiff base with formation of a  $\beta$ -amino acid. Bieber Theodore I., Sites Randolph, Chiang Yvonne), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 300—301 (англ.).

Нагревание 2 часа при т-ре ~ 100° эквивалентных кол-в  $C_6H_5CH_2COOH$  с  $CH_3N=CHC_6H_5$  с последующим добавлением 0,1 M р-ра NaOH, фильтрованием и пропусканием тока  $CO_2$  получен  $C_6H_5CH(NHCH_3)CH(C_6H_5)COOH$  (I), выход 75%, т. пл. 200°; I · HCl, т. пл. 194,5—198° (разл.; зависит от скорости нагревания).

Г. К.  
60936. Окисление диацетатом йодозобензола. VII. Окисление  $n$ -нитро-N-метиланилина. Митчелл, Посаккер (Oxidations with iodosobenzene diacetate. VII. The oxidation of  $n$ -nitro-N-methylaniline. Mitchell Joan, Pausacker K. H.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 4, 460—463 (англ.).

При действии 1 моля  $C_6H_5N(OCOCH_3)_2$  (I) на 4- $NO_2$ - $C_6H_4NHCH_3$  в  $C_6H_6$  (24 часа, ~ 20°) после хроматографии продуктов окисления на  $Al_2O_3$  выделяют 10% (4- $NO_2$ - $C_6H_4N=$ )<sub>2</sub> (II), 3% 4- $NO_2$ - $C_6H_4N(NO)CH_3$  (III) и 3% [4- $NO_2$ - $C_6H_4N(CH_3)$ ]<sub>2</sub> (IV); при увеличении кол-ва I до 2 молей удается выделить только 3% 4- $NO_2$ - $C_6H_4NH_2$  (V) и 3% II. При проведении р-ции в  $CH_3COOH$  (4 дня, ~ 20°) получают 3% II и 18% III; применения 2 моля I, выделяют 3% II, 22% III и 9% V; в обоих последних случаях IV не обнаруживают. При окислении  $C_6H_5N(CH_3)_2$  3 молями I в  $C_6H_6$  (15 дней, ~ 20°) удается выделить и идентифицировать только [4-( $CH_3$ )<sub>2</sub>N $C_6H_4$ ]<sub>2</sub>. Приводятся возможные механизмы образования продуктов р-ций. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 60456.

В. Скородумов  
60937. Висмутид магния как восстановитель. Сообщение 1. Канкян А. Г., Гитакан ашхатутюннер. Ереван амалсаран, Научн. тр. Ереванск. ун-т, 1957, 60, 101—108 (рез. арм.).

При восстановлении (кипчение 1 час)  $C_6H_5NO_2$  (3,61 г) с помощью  $Mg_3Bi_2$  (12,12 г) в водно-спирто-щел., водн., водно-щел. и водно-спирт. (с  $CH_3OH$  и  $C_2H_5OH$ ) средах главным продуктом р-ции является азобензол, выходы которого соответственно 92, 90, 77, 91, 85%; при этом получается ~ 10%  $C_6H_5NH_2$  (сп. РЖХим, 1958, 60931). Восстановление  $\alpha$ -нитронафталина  $Mg_3Bi_2$  (100%-ный избыток) при кипячении 1,5 часа в водно-спирт. среде привело к  $\alpha$ -нафтиламину, выход 58,5%. Показано, что восстановителем нитросоединений в данных случаях является также тонкодисперсный металлич. Bi, получаемый при разложении  $Mg_3Bi_2$  водой. Качеств. опытами показана возможность восстановления  $n$ -нитроанилина в фенилендиамин.

Г. Крюкова  
60938. Соли трифенилоксония. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 4, 626—628

Ранее описанный метод получения диарилбромониевых и диарилхлорониевых солей (РЖХим, 1956, 61612) предложен для синтеза третичных ароматических оксониевых солей общей ф-лы [( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (I). В противоположность триалкилоксониевым солям (Meerwein и др., J. prakt. Chem., 1937, 147, 257; 1939, 154, 83) I чрезвычайно прочны и очень вяло вступают в р-цию фенилирования: I, X = BF<sub>4</sub> (Ia), Cl, Br или I не реагируют с Hg; Ia не реагирует с Cu и Tl; при р-ции Ia с NaNO<sub>2</sub> (II) или NaN<sub>3</sub> (III) образуются  $C_6H_5NO_2$  (IV) или  $C_6H_5N_3$  (V) соответственно с выхо-

дом всего 2% содержащиеся в: Ia реагируют с  $C_6H_5NC_6H_5$  в ванине 60% чае только бани) к 15%  $C_6H_5N_2BF_4$  гонке X, на батывают 5% извлекают выход 2%, логично по в-ва, выход 63, 193—194 J, Ia и NaJ, 157; ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>, 44,  $C_6H_5(NO_2)_2$  и Cl<sub>2</sub>, 94, 16 тят 25 час. в  $C_6H_5NH_2$  выход 25% в-вами (пр в часах, по. становлива IX (перевод VI, 4 (без ром), VII, 8 выделяют 6 и NaJ.

60939. Синтез уксусной shui), № 6, 501 (4-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (4 часа, 95° щелочи, о чают  $SiC_6H_5$

60940. 2-фенил-phenyl-thi-sulfid. Chem., 1 В то вр лении обр торый нах рекисью) нол (II) с совершенн электронн дикала и ния II тр SO<sub>2</sub>-CuCl 247—248° 145,5—146, при восст LiAlH<sub>4</sub>.

60941. О нер (C to), Ch Установ чевины ( мости от зилтномон (III) (сп. Р-р I в л +1 капл при 100° 60°/15 мм H<sub>2</sub>O обр



дом всего 25—27%; легче фенилируются соединения, содержащие атомы со свободными парами электронов: Ia реагирует с  $\text{NC}_5\text{H}_5$  (VI) с образованием ~90%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_5\text{H}_5 \cdot \text{BF}_4$  (VII), а с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  (VIII) с образованием 60%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (IX), но в последнем случае только в присутствии воды. При 80—90° (т-ра бани) к 150 г  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$  за 1 час прибавляют 10,5 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$  в 300 мл ацетона (X) при непрерывной отгонке X, нагревают еще 30 мин., по охлаждении обрабатывают 50%-ным водн. X (4 × 10 мл), вытяжки извлекают эфиром, удаляют р-ритель, получают Ia, выход 2%, т. разл. 226° (осажден эфиром из X). Аналогично получают другие I (приводятся X, исходные в-ва, выход в %, т. разл. в °C): Cl (с  $2\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{RJCl}_4$  и X, 63, 193—194; Br (с  $1,5\text{H}_2\text{O}$ ), Ia и NaBr, 72, 182—182,5; J, Ia и NaJ, 93, 177—178;  $\text{HgJ}_3$ , Ia и  $\text{NaHgJ}_3$ , 92, 156—157;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$ , Ia и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$ , 100, ~165;  $\text{PtCl}_6$ , Ia и  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 44, 184—185;  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ , RJ и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 42, ~180;  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}$ , Ia и  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , 93, 155—157;  $\text{JCl}_4$ , RJ и Cl, 94, 167—171. 1 г Ia и 2,5 г II в 30 мл воды кипятят 25 час., образующийся IV переводят ( $\text{Sn} + \text{HCl}$ ) в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (XI) и далее в бензолазо-β-нафтол (XII), выход 25%. Аналогично проводят р-цию Ia с другими в-вами (приводятся исходное в-во, время кипячения в часах, получаемое в-во, выход в %): III, 14,5, V (восстанавливают до XI, переводят в XII), 27; VIII, 8,5, IX (переводят в 4-нитро-4'-диэтиламиноазобензол), 59; VI, 4 (без воды, по охлаждению разбавляют абс. эфиром), VII, 89, т. пл. 178—179° (из сп.) [из эфирного р-ра выделяют 0,05 г  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ ]. Приведены УФ-спектры I и NaJ.

В. Скородумов  
60939. Синтез 4,4'-диаминодифенилсульфидтетрауксусной кислоты. Чжоу Си-жуй (Chou Si-jui), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 6, 501—502 (кит.; рез. англ.)  
(4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub>S и  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  нагревают в водн. р-ре (4 часа, 95—99°), поддерживая pH 7—8 прибавлением щелочи, охлаждают до 0°, нейтрализуют HCl, получают  $\text{S}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]_2$  выход 79,5%.

В. Скородумов  
60940. 2,4,6-трифенилтиофенол и ди-(2,4,6-трифенил-фенил)-дисульфид. Димрот, Остерло (2,4,6-Triphenylthiophenol und Di-(2,4,6-triphenyl-phenyl)-disulfid. Dimroth K., Oosterloo G.), Angew. Chem., 1958, 70, № 6, 165 (нем.)

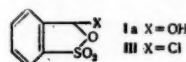
В то время как 2,4,6-трифенилфенол (I) при окислении образует устойчивый кислородный радикал, который находится в равновесии со своим димером (перекисью) (РЖХим, 1958, 57298), 2,4,6-трифенилтиофенол (II) сразу образует димерный дисульфид (III), совершенно не содержащий S-радикала (измерение электронного резонанса). При взаимодействии O-радикала и II получаются только I и III. Для получения II трифениланилин диазотируют и обрабатывают  $\text{SO}_2 \cdot \text{CuCl}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , получают III, выход 30%, т. пл. 247—248°. Восстановлением III получают II, т. пл. 145,5—146,5°. II получается также с хорошим выходом при восстановлении соответствующего ксантогената  $\text{LiAlH}_4$ .

В. Великов  
60941. Об окислении изотиурониевых солей. Экнер (O oxydaci isothiuroniových solí. Exner O.), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1858—1861 (чешск.)  
Установлено, что при окислении S-бензилизотиомочевинны (I)  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуются в зависимости от кол-ва окислителя толуол-α-сульфонат S-бензилтиомочевинны (II) и толуол-α-сульфонат мочевины (III) (ср. Röseken J., Rec. trav. chim., 1948, 67, 603). Р-р I в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и водн. (~30%-ную)  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 1 каплю  $\text{H}_2\text{SO}_4$  оставляют на 3 дня, 20°, нагревают при 100° в течение 15 или 60 мин. и упаривают при 60°/15 мм. При применении 108% теоретич. кол-ва  $\text{H}_2\text{O}_2$  образуется II; моногидрат, т. пл. 166° (из воды),

теряет воду над  $\text{P}_2\text{H}_5$  при 100°/0,2 мм. Безводн. II идентифицирован сравнением с продуктом взаимодействия толуол-α-сульфоната натрия (IV) и хлоргидрата I. Окисление I избытком  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3,5 мл р-ра на 0,01 моля I) дает III, т. пл. 145° (из ацетона), идентичный продукту взаимодействия IV с мочевиной. При кратковременном нагревании III до 180° образуются толуол-α-сульфонат аммония и циануровая кислота.

J. Kovář  
60942. Исследование о-сульфобензальдегида. Фриман, Ритчи (Investigation of o-sulfobenzaldehyde. Freeman Kenneth A., Ritchie Calvin D.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, 40, № 4, 1108—1113 (англ.)

о-Сульфобензальдегид (I) выделен из красителя синего FD&C Blue № 1. На основании сравнения ИК-спектров I, Na-соли I (II) и получаемого при действии  $\text{PCl}_5$  на I в-ва (III) трудной окисляемости и отрицательной р-ции I на альдегидную группу в кислотном р-ре ему приписывается строение (Ia). 30 г красителя растворяют в воде, высаливают  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (IV), хроматографируют на порошке целлюлозы, вымывают 35%-ным р-ром IV, содержащим 0,5% HCl. Фракции, поглощающие при 252 мμ, собирают, упаривают до 100 мл, отфильтровывают IV и при pH 2,5 выделяют



фенилгидразон I, т. пл. 181° (из 50%-ного сп.). Р-р о- $\text{HCOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ , т. пл. 114—115° (из бзл.), в 95%-ном спирте разбавляют водой до конц-ии 30 мг/л, гидролизуют 72 часа и получают р-р I. Технич. 65%-ную II кристаллизуют из 95%-ного спирта и воды и получают II · 0,5  $\text{H}_2\text{O}$ . Р-р I г II в воде пропускают через 40 г амблерила IR-120, упаривают при t-ре < 20° и получают I · 2 $\text{H}_2\text{O}$ . Приведены кристаллографич. данные.

Л. Виноград  
60943. О получении n-толуолсульфохлорида. Киссин Б. И., Померанцев К. А., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 809

С целью преимущественного получения n- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  (I) проведено сульфохлорирование толуола (II) постепенным добавлением (за 6 час.) 2,6 моля 92%-ной  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  к 1 молю II в смеси с 0,1 моля NaCl (10°) и с последующим размешиванием 18 час. при 10°. Получено 76% I и 11,5% орто-изомера (III), содержащего ~25% I. При общей продолжительности опыта 30 час. (20—22°) выход I 76%, выход III 5%. Вместо NaCl может быть применен  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в мол. отношении к II 0,05—0,1 : 1.

Г. Крюкова  
60944. О димеризации 1,1-дифенилэтилена. Патаи (On the dimerization of 1,1-diphenylethylene. Patai Saul), Bull. Res. Council Israel, 1957, A6, № 3—4, 271—272 (англ.)

Димеризация 1,1-дифенилэтилена (I) приводит к 1,1,3,3-тетрафенилбутену-1 (II) или к 1,1,3-трифенил-3-метилиндану (III). Приведены кол-во реагентов на 1 г I, время нагревания при 97° C в часах, выход II в % и выход III в %: 6 г  $\text{AsCl}_3$ , 4, 70—75, —; 6 г  $\text{AsCl}_3$  + 1 г  $\text{HgCl}_2$ , 4—6, —, 70—75; 6 г  $\text{AsCl}_3$  + 0,3 г NaCl, 4—6, 50, —; 5 г  $\text{AsCl}_3$  + 0,1 г  $\text{H}_2\text{O}$ , 4, 60, —; 6 г  $\text{SnCl}_4$  + 1 г  $\text{HgCl}_2$ , 4—6, 20—30, 20—40; 6 г  $\text{SnCl}_4$  + 0,3 г NaCl, 4—6, —, 60—65; 6 г  $\text{SnCl}_4$  + 0,1 г  $\text{H}_2\text{O}$ , 6, —, 85. Изомеризация II в III проходит только при действии смеси  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{HgCl}_2$  с выходом 50% (6—7 час. при 100°). В. Великов

60945. Бромирование нафталина диоксандибромидом. Бейер, О'Рейлли (Bromination of naphthalene with dioxane dibromide. Bayer Robert W., O'Reilly Edward J., Jr), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 311 (англ.)

Показано, что при бромировании нафталина (I) диоксандибромидом (II) по описанному методу (Яновская Л. А., Докл. АН СССР, 1950, 17, 693) образуется 1,4-дибромнафталин (III) с примесью 1,5-изомера (IV), 1-бром-(V) и 2-бромнафталина (VI). К 0,106 моля II (из 17 г  $\text{Br}_2$  и 9,5 г диоксана) добавляли 0,05 моля I; после размешивания 3 часа оставили на ~12 час. и подщелачили 10%-ным NaOH. Неочищ. продукт (выход 70%, т. пл. 83—83,5°) содержит 78% III, а также IV и следы V. 0,1 моля II добавили к 0,05 моля I, через 1 час размешивали 6 час. при 40°, оставили на ~12 час. и нейтрализовали 10%-ным NaOH. 7,42 г неочищ. продукта содержат ~95% III, а также IV и V. Из филтраты эфиrom извлечено 3,6 г масла, состоящего главным образом (качеств. анализ) из III и V и содержащего ~10% IV и ~5% VI.

Г. Крюкова  
60946. Расщепление и конфигурация 1,2,3,4-тетрагидронафтойной-1 кислоты. Westman (Resolution and configuration of 1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthoic acid. Westman Lars), Arkiv kemi, 1958, 12, № 2, 161—166 (англ.)

Из DL-1,2,3,4-тетрагидронафтойной-1 к-ты (I) кристаллизацией ее солей с цинхином (II) и хинином (III) получены (+)-I и (—)-I. Синтез (—)-I из (+)-α-фенилглютаровой к-ты (IV) через (+)-фенилглютаровый ангидрид (V) и (—)-4-кето-1,2,3,4-тетрагидронафтойную к-ту (VI) показал принадлежность (—)-I к D-ряду. К р-ру 0,05 моля I (т. пл. 83—84°) и 0,05 моля II в 60 мл горячего спирта прибавлено 40 мл воды и через 2 дня (20°) осадок перекристаллизован из разб. спирта; после разложения соли получена (+)-I, т. пл. 55,5—56,5° (из петр. эф.),  $[\alpha]_D^{25} + 63,6^\circ$  (с 1,534; бзл.). Из 0,03 моля к-ты, выделенной из маточного р-ра после отделения II-соли, и 0,03 моля III в смеси 65 мл спирта и 50 мл воды аналогично получена (—)-I, т. пл. 55,5—56,5° (из петр. эф.),  $[\alpha]_D^{25} - 63,8^\circ$  (с 1,614; бзл.). Смесь 4,5 г IV,  $[\alpha]_D^{25} + 101,8^\circ$  (этилацетат) и 7 мл  $\text{CH}_3\text{COCl}$  кипятили 2 часа; получено 4,1 г V, т. пл. 118—120°,  $[\alpha]_D^{25} + 41^\circ$  (этилацетат). Р-р 2,8 г V в 25 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нагревали 30 мин. при 60—70°; через 6 час. (20°) р-р выливали в ледяную воду; образовалась VI, выход 1,2 г, т. пл. 81—83° (из этилацетата-петр. эф.),  $[\alpha]_D^{25} - 38,3^\circ$  (с 1,398; этилацетат). Из VI восстановлением по Клемменсену получена (—)-I. Аналогично DL-I синтезирована из DL-IV.

60947. Синтез некоторых замещенных гексагидро-2-оксо-12-метилфенантронов. Хауэлл, Тейлор (The synthesis of some substituted hexahydro-12-methyl-2-oxophenanthrenes. Howell F. H., Taylor D. A. H.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1248—1254 (англ.)

Из тетралона-1 (I), 5-метокси-I (II), 6-метокси-I (III), 7-метокси-I (IV) и 6,7-диметокси-I (V) через соответственно 1-метил-3,4-дигидронафталин (VI), 5-метокси-VI (VII), 6-метокси-IV (VIII), 7-метокси-VI (IX) и 6,7-диметокси-VI (X) получены 1-метилтетралон-2 (XI), 5-метокси-XI (XII), 6-метокси-XI (XIII), 7-метокси-XI (XIV) и 6,7-диметокси-XI (XV). Строение X доказано превращением его в известный 2-ацетил-X (XVI) и восстановлением 1-метил-2-ацетил-6,7-диметоксинафталина (XVII) в 1-метил-2-этил-6,7-диметоксинафталин (XVIII). Одновременно с XV из X образовалось немного 1-метил-6,7-диметоксинафтола-2 (XIX), который также получен из XV при действии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  и последующем нагревании с Pd/C. Действием 4-диметиламинобутанола-2 (XX) и  $\text{CH}_3\text{J}$  (способ А) или 4-хлорбутанола-2 (XXI) (способ Б) XI, XII, XIII, XIV и XV превращены соответственно в 2,3,4,9,10,12-гексагидро-2-оксо-12-метилфенантрен (XXII), 8-метокси-XXII (XXIII), 7-метокси-XXII (XXIV), 6-метокси-XXII (XXV) и 6,7-диметокси-XXII (XXVI). При деметилировании XXV дал 6-окси-XXII (XXVII),

а XXVI — 6,7-диокси-XXII (XXVIII). При каталитическом гидрировании их XXII получен 1,2,3,4,9,10,11,12-октагидро-2-оксо-12-метилфенантрен (XXIX) с преобладанием *цис*-формы, а при восстановлении Li в жидком  $\text{NH}_3$  — преимущественно *транс*-XXIX. Аналогично получены *транс*-7-метокси-XXIX (XXX), *транс*-6-метокси-XXIX (XXXI) и *транс*-6,7-диметокси-XXIX (XXXII). Из XXIX получены *транс*-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидро-28-окси-12-метилфенантрен (XXXIII) и *цис*-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидро-28-окси-12-метилфенантрен (XXXIV). Действием  $\text{H}_2$  превращен в фенантрен. К р-ру 130 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  в 1 л ацетона при 0° прибавлен р-р 130 г VI в 400 мл ацетона; через 2,5 часа р-ритель отогнан, остаток кипятили 4 часа со смесью 800 мл спирта 100 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 600 мл воды; получено 107 г XI, т. кип. 128°/14 мм,  $n_D^{20} 1,5568$ ; семикарбазон (CR), т. пл. 202°. Из 20,5 г XX в 25 мл эфира в 9 мл  $\text{CH}_3\text{I}$  и 10 мл эфира при 0° получен (1 час) йодметилат, который после отгонки эфира обработан р-ром 22 г XI в 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 7 г KOH в 100 мл спирта (2 часа, 0° и 10 мин., кипячение) (способ А); получено: 3,5 г XXII, т. кип. 160°/0,1 мм, 144—146°/0,05 мм, т. пл. 90° (из петр. эф.); CR, т. пл. 220—224° (разл.; из сп.); 1,2 г в-ва  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , т. пл. 166° (из ацетона-петр. эф.); CR, т. пл. 268—270° (из сп.); 200 мг в-ва  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , т. пл. 198° (бзл.). К 2,5 г NaH в 100 мл петр. эфира прибавлено 16 г XI и 11 г XXI, смесь кипятили 15 мин., добавили 2,5 г NaH и кипятили еще 30 мин. (способ Б); выделено 70% XXII. При гидрировании с Pd/CaCO<sub>3</sub> из 300 мг XXII в 10 мл спирта образовалось 15 мг *транс*-XXIX, т. пл. 106—107° (из петр. эф.); CR, т. пл. 229—231° (разл.; из сп.). При применении Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из 600 мг XXII образовалось 110 мг *транс*-XXIX, а из 1,5 г XXII в 50 мл эфира и 300 мг Li в 100 мл жидкого  $\text{NH}_3$  получено *транс*-XXIX, выход 60%. Из *транс*-XXIX при восстановлении LiAlH<sub>4</sub> в эфире или каталитически с Pd, образовался XXXIII; бензоат, т. пл. 160°. Также из 7 г смеси XXIX, полученной при каталитич. гидрировании XXII, и LiAlH<sub>4</sub> в эфире образовалось 1,9 г XXXIV, т. пл. 75—77° (из петр. эф.); бензоат, т. пл. 155—156° (из сп.). То же в-во получено гидрированием с PtO<sub>2</sub> или со скелетным Ni из XXII. Действием  $\text{SO}_2$  в ацетоне XXXIV окислен в чистый *цис*-XXIX; CR, т. пл. 196—198° (разл.; из сп.). К р-ру  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (из 1:1 Mg) в 20 мл эфира прибавлен 1 г II; после нагревания продукта р-ции с 1 г  $\text{KHSO}_4$  (2 часа, 130°) выделено 850 мг VII, т. кип. 180° (баня)/15 мм. Последний окислен в  $\text{CHCl}_3$  аналогично VI и получен XII, т. кип. 220° (баня)/15 мм. Из XII по способу Б (с *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ ) с хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделено 80 мг XXIII, т. пл. 119°. Аналогично VII из 27 г III получено 20,2 г VIII, т. кип. 148—154°/14 мм, который также окислен и дал 10 г XIII, т. кип. 120—128°/0,05 мм; CR, т. пл. 218—220° (разл.; из сп.); одновременно выделено 600 мг 1-метил-6-метоксинафтола-2, т. пл. 154° (из водн. сп.). Из 9,8 г XIII по способу А получено 5,4 г XXIV, т. кип. 180—188°/0,3 мм, т. пл. 106—108° (из эф.); CR, т. пл. 233—236° (разл.; из сп.). Действием Li в жидком  $\text{NH}_3$  XXIV превращен в XXX; CR, т. пл. 232—233° (разл.; из сп.). Циклизацией γ-н-метоксифенилмасляная к-та (т. кип. 153—154°/0,05 мм) превращена в IV, т. пл. 66°. Из 50 г IV и  $\text{CH}_3\text{MgI}$  получено 43 г IX, т. кип. 145—148°/14 мм. Последний при окислении дал XIV, выход 71%, т. кип. 120—122°/0,1 мм; CR, т. пл. 197° (разл.; из сп.). По способу А XIV превращен в XXV, выход 50%, т. кип. 186—187°/0,01 мм, т. пл. 63° (из петр. эф.); CR, т. пл. 218—220° (разл.; из сп.). При кипячении (0,5 часа) 500 мг XXV, 9 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 1 мл 55%-ной HJ образовалось 340 мг XXVII, т. пл. 202° (из эф.). Восстановлением Li в жидком  $\text{NH}_3$  XXV превращено в XXXI, выход 7,8 г, т. пл. 130° (из эф.); CR, т. пл. 208—210° (разл.; из сп.). Аналогично

VI и другие (из петр. нагревания токсинафта же образуют диметокси- $\text{NO}_2$  при  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ; и При восстановлении разовалось В результате дал 26 г 2 (разл.; из 223°. Анализ XXVI, вых. 105—106° ванием с т. пл. 200° образовал

60948. С логичны и пиро камот nihag sahiro Industr. При пр р-р 6-фур 1957, 7442 спирта, в эфир уу т. кип. 18 (II), вых При пров эфир уу 190—200° толуола в кой, полу те со ске ванию 2 ход 86%, 40 г поро кают эфир с 30 г NaH конц. HCl выход 44 этокси 91%, т. к 30 г 30% 80 мл сп влекают этилпирр 46—46,5°; 197—198° разингид Дигидраз 40 г 93% ны дигид к-ты, т. новоя к- 2,5-ди-β- K 24 г I по канля 5°, извл водной выделяю 55%, т. л ют 2,5-д т. пл. 204 диэтилн идом об



VI и другим из 70 г V получено 60 г X, т. пл. 70—72° (из петр. эф.). Дегидратация промежуточного спирта нагреванием с HCOOH привела в 1-метил-6,7-диметоксинафталину, т. пл. 114° (из CH<sub>3</sub>OH), который также образовался при декарбоксилировании 1-метил-6,7-диметоксинафтойной-2 к-ты. К р-ру 4 г X в 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NO<sub>2</sub> прибавлено 1,5 мл CH<sub>3</sub>COCl и 2,7 г AlCl<sub>3</sub> в 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>; выделено 300 мг XVI, т. пл. 109° (из сп.). При восстановлении 400 мг XVII по Клемменсену образовалось 300 мг XVIII, т. пл. 92—93° (из петр. эф.). В результате окисления C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH в CHCl<sub>3</sub> X (35 г) дал 26 г XV, т. пл. 87° (из CH<sub>3</sub>OH); СК, т. пл. 200° (разл.; из сп.); кроме того, выделено 500 мг XIX, т. пл. 223°. Аналогично XXII из XV по способу А получен XXVI, выход 60%, т. кип. 184—186°/0,01 мм, т. пл. 105—106° (из эф.); СК, т. пл. 232° (разл.; из сп.). Нагреванием с HJ в CH<sub>3</sub>COOH XXVI превращен в XXVIII, т. пл. 200° (разл.; из CH<sub>3</sub>OH-эф.). Из XXVI и Li в NH<sub>3</sub> образовался XXXII; СК, т. пл. 213—215° (разл.; из сп.).

А. Берлин

60948. Синтез 2,5-ди-(изоцианоэтил)-фурана и аналогичных производных тетрагидрофурана, тиофена и пиррола. Ивакура, Нагакубо, Хаяси, Сакamoto (Iwakura Yoshio, Nagakubo Kuniharu, Hayashi Katsumi, Sakamoto Masahiro), Kōrō кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 706—710 (японск.).

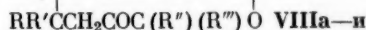
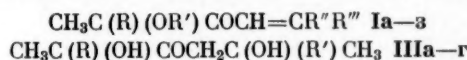
При пропускании сухого HCl через кипящий спирт р-р 6-фурфурилендиэулиновой к-ты (см. РЖХим, 1957, 74421) в оптимальных условиях (60 г к-ты, 140 г спирта, время р-ции 120 мин.) получен диметилловый эфир γ,γ'-дикетосебадиновой к-ты (I), выход 61%, т. кип. 180—184°/2 мм, и 2,5-ди-β-карбоксипропилфуран (II), выход 8%, т. кип. 153—155°/3 мм, *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4740. При проведении р-ции в CH<sub>3</sub>OH получен диметилловый эфир γ,γ'-дикетосебадиновой к-ты, выход 46%, т. кип. 190—200°/3 мм, т. пл. 94—95° (из CH<sub>3</sub>OH). 40 г I, 50 мл толуола и 0,3 г n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H кипятят 3 часа с отгонкой, получают II, выход 88%. Гидрирование II в спирте со скелетным Ni (50 кг/см<sup>2</sup>, 100°) привело к образованию 22-ди-β-карбоксипропилтетрагидрофурана, выход 86%, т. кип. 163—165°/6 мм, *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4485. 50 г I и 40 г порошка P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> нагревают 1 час при 90—95°, извлекают эфиром, отгоняют эфир и остаток кипятят 1 час с 30 г NaOH в 50 мл воды и 50 мл спирта, подкисляют конц. HCl и выделяют 2,5-ди-β-карбоксипропилтиофен, выход 44%, т. пл. 162—163° (из воды), 2,5-ди-β-дикарбоксипропилтиофен (спирт с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H), выход 91%, т. кип. 176—177°/5 мм, *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4952. Смесь 56,8 г I, 30 г 30%-ного водн. метиламина, 20 г лед. CH<sub>3</sub>COOH и 80 мл спирта кипятят 2 часа, разбавляют водой, извлекают эфиром, получают 1-метил-2,5-ди-β-карбоксипропилпиррол, выход 90%, т. кип. 178—179°/4 мм, т. пл. 46—46,5°; 1-метил-2,5-ди-β-карбоксипропилпиррол, т. пл. 197—198° (разл.; из воды). 134 г II, 75 г 100%-ного гидразингидрата и 40 мл спирта кипятят 3 часа, получают дигидразид фуран-2,5-ди-β-пропионовой к-ты (III), выход 93%, т. пл. 168—169° (из сп.). Аналогично получают дигидразиды тетрагидрофуран-2,5-ди-β-пропионовой к-ты, т. пл. 115—116° (из сп.), тиофен-2,5-ди-β-пропионовой к-ты, т. пл. 166—167° (из сп.), и 1-метилпиррол-2,5-ди-β-пропионовой к-ты, т. пл. 191,5—192° (из сп.). К 24 г III в 100 мл воды и 21 г конц. HCl добавляют по каплям р-р 14 г NaNO<sub>2</sub> в 40 мл воды (т-ра не выше 5°), извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, сушат и постепенно нагревают на водяной бане до окончания выделения N<sub>2</sub>, разгонкой выделяют 2,5-ди-(β-изоцианоэтил)-фуран (IV), выход 55%, т. кип. 126—128°/4 мм, из IV с анилином получают 2,5-ди-(β-N-фенилуреидоэтил)-фуран, выход 97%, т. пл. 205—206° (из сп.), с NH<sub>3</sub> получают 2,5-ди-(β-уреидоэтил)-фуран, т. пл. 188—189° (из сп.), с бутиламином образуется 2,5-ди-(β-N-бутилуридоэтил)-фуран,

т. пл. 157,5—158,5°, с фенолом (кипение в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 2 часа) образуется 2,5-ди-(β-этилкарбамидоэтил)-фуран, т. пл. 112—113,5° (из бзл.). Аналогично IV и его производным получены 2,5-ди-R-тетрагидрофуран (V), 2,5-ди-R-тиофены (VI) и 2,5-ди-R-1-метилпиррол (VII). Приведены в-во, R, т. кип. в °C/мм или т. пл. в °C: V, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=CO, 143/5, выход 60%; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 170—171; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub>, 158; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 135—137; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 87—88; VI, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=CO, 155—157/5; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub>, 196—196,5; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 193—193,5; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 234—234,5; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCOOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 133—134 (из бзл.); VII, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=CO, масло; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub>, 208; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 209,5—210,5; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 229—230 (из сп.).

Л. Яновская

60949. Производные ацетилена. 188. Циклизация непредельных α-кетоспиртов и 2-кето-1,4-диолов в тетрагидро-3-фураноны. Назаров И. Н., Мацюн С. Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 2951—2961

В продолжение предыдущей работы (см. сообщение 187, РЖХим, 1958, 36094) гидратацией алифатич. непредельных α-кетоспиртов (Ia—g) и бутиндиола-1,4 (II) получены соответствующие 2-кетодиолы-1,4 (IIIa—r) и бутанон-2-диол-1,4 (IV). α-Кетоспирты (Ia—з), IIIa—r, тетраметилбутиндиол-1,4 (V), 1-критонилциклогексанол-1 (VI) и 2,5,6-триметилпентен-4-диол-2,6-он-3 (VII) с разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии солей Hg дают соответствующие тетрагидрофураноны-3 (VIIIa—и). Предложен механизм циклизации. Перемешивают 15 час. при 50—65° 16 г Ia и 80 г 15%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, по охлаждению насыщают K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, экстрагируют эфиром и получают IIIa, выход 9,5 г, т. кип. 113—115°/10 мм, 82—83°/1 мм, *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4515; семикарбазон (СК), т. пл. 146—148°; диацетат (ДА), т. кип. 102—103°/2 мм, *D*<sub>20</sub> 1,4395. Аналогично из 10 г Ib (17 час., 50—60°) получают IIIb, выход 5,5 г, т. кип. 117—118°/9,5 мм, 91—92°/2,5 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4532, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0293; из 5 г Ic (15 час., 50—65°) получают IIIc, т. кип. 94—96°/3 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4545, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0115; из 10 г Ig (15 час., 50—70°) образуется IIIg, выход 3 г, т. кип. 72—74°/1 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4445, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0003; СК, т. пл. 137—139°. Кипятят 5 час. 40 г 30%-ного водн. р-ра II и 3 г Hg(OOCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, отгоняют воду в вакууме и получают IV, выход 55%, т. кип. 104—105°/1,5 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4745, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2055; ДА, т. кип. 115—118°/2,5 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,440. Из диметилацетилкарбинола (IX) и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO (Scheibler H., Fischer A.,



Неуказанные R везде H; Ia R = R'' = CH<sub>3</sub>, б R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R''' = CH<sub>3</sub>; в R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = CH<sub>3</sub>; г R = R' = R'' = CH<sub>3</sub>; д R = R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = CH<sub>3</sub>; е R = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; ж R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; з R = R'' = CH<sub>3</sub>, R' = COCH<sub>3</sub>; IIIa R = CH<sub>3</sub>; б R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; в R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; г R = R' = CH<sub>3</sub>; VIIa R = R' = R'' = CH<sub>3</sub>; б R = R' = CH<sub>3</sub>; в R = R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; г R = R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; д R = CH<sub>3</sub>, R' + R'' = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; е R = R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; ж R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = R'' = CH<sub>3</sub>; з R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; и R = R' = R'' = CH<sub>3</sub>, R' = CH<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C

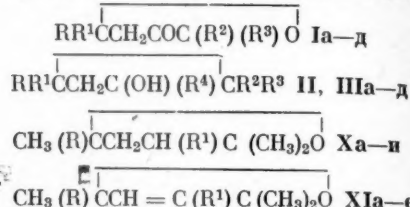
Вег., 1922, 55, 2903; РЖХим, 1958, 25066) получен Ie, т. кип. 122—125°/2 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5805; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 141—143° (из сп.); ацетат, т. пл. 84—85°; ДНФГ, т. пл. 166—168° (из сп.-этилацетата). К смеси 13 г метилэтилацетилкарбинола, 12 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO и 15 мл CH<sub>3</sub>OH добавляют 5 мл р-ра CH<sub>3</sub>ONa (5 г Na в 100 мл CH<sub>3</sub>OH), через 24 часа (≈20°) размешивают 3 часа при 50—60°, отгоняют CH<sub>3</sub>OH в вакууме, добавляют воду, экстрагируют эфиром и получают Iж, выход 18 г, т. кип. 124—126°/1,5 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5740; ДНФГ, т. пл. 193—195° (из этилацетата). Кипятят 10 час. 50 г IX и 10 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и получают VII, выход 21 г, т. кип. 105—108°/9 мм, т. пл. 81—82° (из бзл.). На-

гревают 3 часа при 60–70° 12 г Ia, 45 г 15%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2 г HgSO<sub>4</sub>, добавляют еще 1 г HgSO<sub>4</sub> и нагревают 7 час. при ~100°, перегоняют с водяным паром, дистилят насыщают K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, экстрагируют эфиром и получают VIIa, выход 9 г, т. кип. 138–140°/677 мм, 37–39°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4225,  $d_4^{20}$  0,9501; СК, т. пл. 170–171°; ДНФГ, т. пл. 105–106° (из сп.). Аналогично получены следующие VIII (указаны исходные в-ва, время р-ции в часах, т-ра р-ции в °C, VIII, выход в г, физ. константы, производные, т. пл. в °C): 4 г IIIa, 20 мл 15%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15 г HgSO<sub>4</sub>, 6, 60–80, VIIa, 2,9; 30 г Ia, 150 г 15%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 г HgSO<sub>4</sub>, 8, ~100, VIIa, 16; 13 г Ib, 65 г 15%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 г HgSO<sub>4</sub>, 8, 60–80, VIIIb, 9,5, т. кип. 155–157°/677 мм, 50–51°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4290,  $d_4^{20}$  0,9461, СК, 115–116,5 (из сп.); 3 г IIIb, 20 мл 15%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 г HgSO<sub>4</sub>, 7, 60–80, VIIIb, 1,9; 4,5 г Ib, 20 г 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,5 г HgSO<sub>4</sub>, 15 мл спирта, 7, 60–75°, VIIIb, 2,8, т. кип. 63–65°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4332,  $d_4^{20}$  0,9387, СК, 146–148 (из сп.); 14 г Ir, 50 г 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3,5 г HgSO<sub>4</sub>, 7, 60–80, VIIIr, 11,2, т. кип. 143–145°/677 мм, 42–43°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4212, СК, 189–190; 2,5 г IIIr, 10 г 15%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 г HgSO<sub>4</sub>, 5, 70–80, VIIIr, 1,9; 2,5 г V, 10 г 15%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 г HgSO<sub>4</sub>, 0,5, 70–80, VIIIr, 2,45; 3,5 г V, 30 мл воды, 1,5 г Hg(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3, ~100, VIIIr, 3,1, т. кип. 49–51°/18 мм; 8 г VI, 40 г 15%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 г HgSO<sub>4</sub>, 35 мл спирта, 8, ~100, VIIId, 5, т. кип. 90–92°/10 мм, 54–55°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4685,  $d_4^{20}$  1,0190, СК, 199–201 (из сп.); 6 г Id, 30 мл 15%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,5 г HgSO<sub>4</sub>, 25 мл спирта, 8, ~100, VIIe, 4,2, т. кип. 72–74°/10,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4378, СК, 136–138; 10 г Ie, 30 мл 15%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 г HgSO<sub>4</sub>, 40 мл спирта, 12, ~100, VIIж, 8, т. кип. 125–128°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5150, ДНФГ, 166–168 (из этилацетата); 9 г Ie, 25 мл 15%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 г HgSO<sub>4</sub>, 50 мл спирта, 12, ~100, VIIз, 7,5, т. кип. 141–143°/11,5 мм, 102–104°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5150,  $d_4^{20}$  1,0526, ДНФГ, 133–135 (из сп.-этилацетата); 17 г VII, 40 мл 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 г HgSO<sub>4</sub>, 45 мл спирта, 10, ~100, VIIи, 3,1, т. кип. 71–73°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,4515,  $d_4^{20}$  0,9436, СК, 175–177 (из сп.). Р. Жури

**60950. Производные ацетилена. 189. Синтез и превращения 3-винилэтилтетрагидрофуран-3-олов. Назаров И. Н., Мацюн С. Г., Вартанян С. А., Жамагорян В. Н., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 2961–2969**

Взаимодействием тетрагидрофуранов-3 (Ia–д) с CH<sub>2</sub>=CHC≡CMgBr получены 3-винилэтилтетрагидрофуранолы-3 (IIa–д), которые гидрированием переведены в соответствующие 3-бутилпроизводные (IIIa–д). Изомеризацией IIa и IIб в CH<sub>3</sub>OH получен 2,2,5-триметил-(IV) и 2,2,5,5-тетраметил-3-(4-метокси-2-кетобутил)-тетрагидрофуран (V). Строение V доказано окислением до Ib, β-метоксипропионовой к-ты (VI) и тетраметилдигликолевой к-ты (VII). По отщеплении CH<sub>3</sub>OH IV и V дают соответственно 2,2,5-триметил-(VIII) и 2,2,5,5-тетраметил-4-(тетрагидрофуриден-3)-бутен-1'-он-3' (IX). Гидрированием IV, V и IX получены соответствующие кетоны (Xa–в). Дегидратацией IIa и IIб получены диены (XIa, в), которые гидратированы до кетонов (XIв–г), дающих в CH<sub>3</sub>OH метоксикетоны (XIд–е). Гидрированием XIa–е получены соответствующие тетрагидрофураны (Xг–и). К 16 г Mg, 90 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br и 500 мл эфира при –5° добавляют ~100 мл CH<sub>2</sub>=CHC≡CH, через ~16 час. кипят до прекращения выделения C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, прибавляют по каплям при –12° 65 г Ia, перемешивают 2 часа при ~20° и 4 часа при ~35°, гидролизуют 8%-ной HCl и из эфирного слоя получают IIa, выход 81,5 г, т. кип. 78–79°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5000,  $d_4^{20}$  1,0029. Аналогично получены следующие II (указаны I, вес в г, II, выход в г, физ. константы): Ib, 88, IIб, 87,8, т. кип. 116–118°/4 мм, т. пл. 52–54° (из петр. эф.); Ic, 11,8, IIв, 12, т. кип. 110–111°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5010,  $d_4^{20}$  0,9895; Id, 12,

IIг, 8, т. кип. 102–103°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5020,  $d_4^{20}$  0,9596; Iд, 10, IIд, 6, т. пл. 103–104° (из петр. эф.). Гидрируют над Pt 4,4 г IIa в 10 мл спирта и получают IIIa, выход 4 г, т. кип. 97–98°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4515,  $d_4^{20}$  0,9194. Аналогично получают следующие в-ва (указаны исходные в-во, вес в г, продукт р-ции, выход в г, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): IIб, 2,6, IIIб, 2,2, 111–112°/16, 1,4564, 0,9244; IIв, 3,5, IIIв, 3, 93–94°/5, 1,4568, 0,9309; IIг, 3,2, IIIг, 2,8, 97°/3, 1,4585, 0,9117; IIд, 3, IIIд, 2,5, 164°/3, 1,4965, —



Неуказанные R возле H; I, II и IIIa R=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>; 6 R=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>; в R=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; г R=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; д R=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; IIa–д R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; IIIa–д R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; 6 R=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; г R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; д R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; е R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ж R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; з R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; и R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; к R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; л R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; м R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; н R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; о R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; п R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; р R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; с R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; т R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; у R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ф R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; х R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ц R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ч R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ш R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; щ R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; з R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; и R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; к R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; л R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; м R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; н R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; о R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; п R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; р R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; с R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; т R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; у R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ф R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; х R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ц R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ч R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ш R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; щ R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; з R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; и R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; к R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; л R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; м R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; н R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; о R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; п R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; р R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; с R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; т R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; у R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ф R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; х R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ц R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ч R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ш R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; щ R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; з R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; и R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; к R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; л R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; м R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; н R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; о R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; п R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; р R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; с R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; т R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; у R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ф R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; х R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ц R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ч R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ш R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; щ R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; з R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; и R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; к R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; л R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; м R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; н R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; о R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; п R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; р R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; с R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; т R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; у R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ф R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; х R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ц R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ч R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ш R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; щ R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; з R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; и R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; к R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; л R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; м R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; н R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; о R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; п R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; р R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; с R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; т R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; у R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ф R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; х R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ц R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ч R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ш R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; щ R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; з R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; и R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; к R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; л R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; м R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; н R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; о R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; п R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; р R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; с R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; т R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; у R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ф R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; х R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ц R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ч R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ш R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; щ R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; з R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; и R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; к R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; л R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; м R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; н R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; о R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; п R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; р R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; с R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; т R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; у R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ф R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; х R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ц R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ч R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ш R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; щ R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; з R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; и R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; к R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; л R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; м R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; н R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; о R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; п R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; р R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; с R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; т R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; у R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ф R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; х R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ц R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ч R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; ш R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; щ R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; з R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; и R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; к R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; л R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; м R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; н R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=CH<sub>3</sub>; о R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>,



ных хроманолов и хроменов. Колонж, Гийо (Etude sur les chromanones-4. II. Cyclodéshydratation des aryloxy-3 alcanoniques, chromanols tertiaires et chromènes. Colonge J., Guyot A.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 325—328 (франц.)

$\beta$ -Арилоксипропионовые к-ты  $RC_6H_4OCH_2CH_2COOH$  (Ia—з), где R = H, o-CH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, n-CH<sub>3</sub>, o-CH<sub>3</sub>O, m-CH<sub>3</sub>O или n-CH<sub>3</sub>O или m-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, циклизуются полифосфорной к-той или P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в R-хроманоны-4 (IIa—з, где а R = H, б R = 8-CH<sub>3</sub>, в R = 7-CH<sub>3</sub>, г R = 6-CH<sub>3</sub>, д R = 8-CH<sub>3</sub>O, е R = 7-CH<sub>3</sub>O, ж R = 6-CH<sub>3</sub>O, з R = 7-НООССН<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O);  $\alpha$ -метил- $\beta$ -арилоксипропионовые к-ты, где арил-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, и o-, m- или n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, в тех же условиях превращаются в R-3-метилхроманоны-4 (IIIa—г, где а R = H, б R = 8-CH<sub>3</sub>, в R = 7-CH<sub>3</sub>, г R = 6-CH<sub>3</sub>). n-Фениленди-( $\beta$ -оксипропионовая) к-та циклизуется в 1,5-диокса-2,3,4,6,7,8-гексагидроантрацендион-4,8 (IV), а  $\beta$ -(V) и  $\alpha$ -(2-цианэтокси)-нафталины и 2-метил- $\beta$ -нафтоксипропионовая к-та в 5,6-бензо-(VI), 7,8-бензо-(VII) и 3-метил-5,6-бензо-(VIII)-хроманоны-4. Р-цией с CH<sub>3</sub>MgJ в эфире IIa—г, е, ж превращены с 79—95%-ными выходами в R,R'-хроманолы-4, дегидратированные нагреванием с CuSO<sub>4</sub> в R,R'-хромены-3, где (в скобках указаны т. пл. в °С хроманолов и т. кип. в °С/мм хроменов) R = H, R' = 4-CH<sub>3</sub> (107, 102/8); R = 4-CH<sub>3</sub>, R' = 8-CH<sub>3</sub> (72, 128/22); R = 4-CH<sub>3</sub>, R' = 7-CH<sub>3</sub> (80, 123/16); R = 4-CH<sub>3</sub>, R' = 6-CH<sub>3</sub> (116, 134/22); R = 4-CH<sub>3</sub>, R' = 7-CH<sub>3</sub>O (61, 114/6); R = 4-CH<sub>3</sub>, R' = 6-CH<sub>3</sub>O (71, 147/6); аналогичным путем из VI и VII получены 5,6-бензо-(т. пл. 124°) и 7,8-бензо-(т. пл. 87°)-4-метилхроманолы и соответствующие хромены-3, т. кип. 150°/3 мм и 170°/7 мм, а также 4-этилхромен, т. кип. 125°/10 мм. К р-ру 85 г Ia—ж в 250 мл толуола приливают 15 мл воды, постепенно добавляют 50 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, кипятят 1 час, вносят еще 50 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, кипятят 1 час и выделяют [указаны в-во, т. пл. в °С или т. кип. в °С/мм и т. пл. в °С оксимов (OK)]: IIa, 38,5 (из петр. эф.), OK 138; IIб, 170/42, 29,5 (из сп.), OK 123 (из воды); IIв, 151/27, n<sup>20</sup>D 1,544, d<sub>4</sub><sup>21</sup> 1,1576, OK 98 (из воды); IIг, 160—162/28, 34 (из сп.), OK 84 (из воды); IIд, 89 (из воды), OK 146; IIе, 55 (из петр. эф.), OK 134 (из воды); IIж, 178—180/26, т. пл. 48° (из петр. эф.), OK 120 (из воды). Аналогично получают IIIa, 154/40, n<sup>20</sup>D 1,5563, d<sub>4</sub><sup>26</sup> 1,131; IIIб, 65 (из водн. диоксана), OK 148 (из разб. сп.); IIIв, 54 (из разб. сп.), OK 120 (из разб. сп.); IIIг, 33 (из разб. сп.), OK 129, 40 г Из в 0,1 л диоксана, 20 мл воды и 80 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> кипятят 2 часа и получают IV, выход 26 г, т. пл. 169° (из диоксана); OK, т. пл. 223°. Аналогично, но в анизоле (3 часа, 110°), получают IV, выход 10%, т. пл. 234° (из воды); диоксим, т. разл. ~ 300°. Смесь 412 мл 90%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95 мл воды и 57,7 г V размешивают 1 час, выливают на лед, р-р нейтрализуют NaOH при 60—80°, подкисляют HCl и извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> VI, выход 82%, т. пл. 44° (из сп.); OK, т. пл. 112° (из сп.). Аналогично получают VII, выход 68%, т. пл. 105° (из сп.); OK, т. пл. 137° (из сп.), и VIII, выход 53%, т. пл. 42,5° (из диоксана); OK, т. пл. 110° (из воды). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 28705.

Д. Витковский 60952. Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение II. Синтез 4-метил-7-кумариловых сульфозэфиров. Есаян Г. Т., Варданян А. Г., Айкакан ССР Гитутюннери Академиаи тегеагир. Кимиакан гитутюннери серия, Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, 10, № 5, 353—356 (рез. арм.)

С целью получения в-в, обладающих инсектицидной и акарицидной активностью, взаимодействием 4-метил-7-оксикумарина (I) с хлорангидридами сульфокислот RSO<sub>2</sub>Cl (II) в присутствии оснований получены 4-метил-7-кумариловые эфиры сульфокислот (III). Лучшие результаты получены при применении в качестве основания K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в ацетоне. Применение C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N вы-

годно в случае, если II содержит аллильный радикал. В присутствии водн. р-ра NaOH р-ция идет хуже. К 5%-ному р-ру I в ацетоне прибавляют 10—20%-ный избыток II, 300%-ный избыток K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, кипятят 5 час., через 24 часа при 20° отфильтровывают, от фильтрата отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают 5%-ным NaOH и получают III. Приводятся R, выход в %, т. пл. в °С: CH<sub>3</sub>, 80,9, 163—164; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 82,8, 98; n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 88,6, 117—118; iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 70,9, 120—121; CH<sub>3</sub>CH=CH, 71,9, 105—106; CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>, 48,6, 112—113; CH<sub>3</sub>CCl=CHCH<sub>2</sub>, 43,9, 129—130 (в присутствии пиридина выход 71,9%); n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 94,6, 87—88; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, 81,1, 100—110; n-C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>, 62,5, 62—63; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, 69,7, 139; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 91,2, 104—105. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 28726. Л. Лукашина 60953.

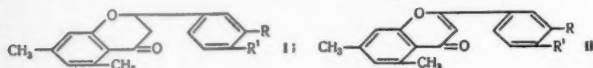
Метилирование кумаринов в ядро. Гупта, Сешарди (Nuclear methylation of coumarins. Gupta V. N., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 6, B257—B262 (англ.)

Изучено метилирование в ядро 7-окси-(Ia), 4-метил-7-окси-(Iб) и 4-метил-5,7-диоксикумарина (Iв). Ia (умбеллиферон) и Iб не метилируются CH<sub>3</sub>J в щел. р-ре CH<sub>3</sub>OH при 0°, а в кипящем CH<sub>3</sub>OH они дают метиловые эфиры (МЭ) 8-метил-I (IIa, б); Iв частично метилируется при 0° с образованием 6-метил-Iв (III) и 4,6,8-(или 4,8,8-)-триметил-5,7-дикето-5,6,7,8-тетрагидроккумарина (IV), в кипящем CH<sub>3</sub>OH образуются 4,6,6,8-(или 4,6,8,8-)-тетраметил-(V) и 4,6,6,8,8-пентаметил-5,7-дикето-5,6,7,8-тетрагидроккумарины (VI). Синтезировать VI конденсацией 1,1,3,3-тетраметилциклогексантириона-2,4,6 (т. пл. 189—190°) или тетраметилфлороглюцина с ацетоуксусным эфиром в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не удалось. Авторы считают, что в процессе р-ции кумариновое ядро размыкается (частично при 0° и полностью при нагревании) и метилированию подвергаются производные коричной к-ты аналогично карбонильным производным резорцина и флороглюцина. 3 г Ia в CH<sub>3</sub>OH, 6 г KOH и 17 г CH<sub>3</sub>J оставляют на 16 час. при 0°, р-р подкисляют, отгоняют в вакууме CH<sub>3</sub>OH и CH<sub>3</sub>J, добавляют воду, осадок обрабатывают (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и выделяют 2,5 г МЭ Ia, т. пл. 117—118°. 3 г Ia и 6 г KOH в 60 мл CH<sub>3</sub>OH кипятят 0,5 часа, охлаждают до 0°, добавляют 17 г CH<sub>3</sub>J (0°), оставляют на 12 час., добавляют 10 г CH<sub>3</sub>J, кипятят 4 часа, отгоняют р-ритель и добавляют воду, из осадка выделяют 0,4 г IIa, т. пл. 122—123° (из CH<sub>3</sub>OH). Деметилирование IIa AlCl<sub>3</sub> приводит к 8-метил-Ia, т. пл. 229—230°. Реакционную смесь после метилирования Iб аналогично Ia и отгонки р-рителя разбавляют водой и отфильтровывают IIб, т. пл. 166—167° (из CH<sub>3</sub>OH); водн. фильтрат подкисляют и отделяют 8-метил-Iб (VII), т. пл. 257—258° (из CH<sub>3</sub>OH); ацетат VII, т. пл. 135—136°; из маточного р-ра выделяют Iб. 3 г Iв метилируют при 0° (16 час.), после разбавления водой отделяют осадок, из которого после обработки (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выделяют ~ 20 мг МЭ III, т. пл. 158—159° (из CH<sub>3</sub>OH), и 1,2 г МЭ Iв. Из 3 г Iв аналогично Ia (0°, 48 час.) получают ~ 50 мг IV, т. пл. 255—256° (из CH<sub>3</sub>OH), 0,2 г МЭ Iв, т. пл. 170—172° (из CH<sub>3</sub>OH), и 0,2 г МЭ III. Из 3 г Iв (при кипении CH<sub>3</sub>OH) образуется 0,5 г VI, т. пл. 182—183°, и 0,5 г V, т. пл. 249—250°.

И. Леви 60954. Синтез 5,7-диметилфлавонов. Такатори (Takatori Masayuki), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 843—845 (японск.)

При кипячении эквимольных кол-в флаванонов (I) с N-бромсукцинимидом в CCl<sub>4</sub> получены флавоны (II) (даны исходный I, R, R', время кипячения в минутах, выход II в %, т. пл. в °С): H, H, 10, 20, 137—138; R + R' = OCH<sub>2</sub>O, 25, 87, 212,5—213; H, OCH<sub>3</sub>, 10, 31, 147—148. Из I (R = H, R' = OCOCH<sub>3</sub>) получен с выходом 21% чистый препарат II (R = H, R' = OH) после

нагревания сырого, содержащего Br, продукта (СП) с 15%-ным NaOH в течение 5 мин., т. пл. 303—305° (разл.). После обработки СП диметиланилином



(130—140°, 50 мин.) получают II, R = H, R' = OSOCH<sub>3</sub>, т. пл. 175—176°. II, R + R' = OCH<sub>2</sub>O, получен также с выходом 66% при действии Br<sub>2</sub> на р-р I R + R' = OCH<sub>2</sub>O, в CS<sub>2</sub>. При окислении I, R + R' = OCH<sub>2</sub>O или R = H, R' = OCH<sub>3</sub>, кипячением с SeO<sub>2</sub> в ксилоле (соответственно 5 и 3,5 часа) также получены II, R + R' = OCH<sub>2</sub>O, выход 66%, и I, R = H, R' = OCH<sub>3</sub>, выход 23%. I, R = H, R' = OSOCH<sub>3</sub>, приготовлен ацетилированием I, R = H, R' = OH, посредством (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O в присутствии CH<sub>3</sub>COONa (кипячение 2,5 часа), выход 86%, т. пл. 95—96°. Л. Яновская

**60955.** Модельные соединения для сравнения с лигнином. I. Получение и свойства 8-метокси-6-метилфлаванона и 2'-окси-3'-метокси-5'-метилхалкона. Браун, Шрайнер (Model compounds for Comparison with Lignin. I. Preparation and properties of 8-methoxy-6-methylflavanone and 2'-hydroxy-3'-methoxy-5'-methylchalcone. Browne Mervin F. Shriner R. L.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1320—1322 (англ.)

Синтезированы 2'-окси-3'-метокси-5'-метилхалкон (I) и 8-метокси-6-метилфлаванон (II), отличающиеся своими хим. свойствами, ИК- и УФ-спектрами от описанных в литературе одноименных препаратов лигнина (см. Brauns, The Chemistry of Lignin, New York, 1952; РЖХим, 1956, 45097). Для получения I 2-окси-3-метокси-5-метилбензальдегид [ацетат, т. пл. 115—117° (из 50%-ного сп.)] превращен в смеси спирта с пиридином в атмосфере N<sub>2</sub> в оксим, т. пл. 162—164°, дегидратированный и ацетилированный кипячением с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>COONa в 2-ацетокси-3-метокси-5-метилбензонитрил, выход 88%, т. пл. 76—68° (из лигр.), из которого р-цией с избытком CH<sub>3</sub>I в смеси C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-эфир получен 2-окси-3-метокси-5-метилацетофенон, выход 72%, т. пл. 82—84° (из 80%-ного сп.) (при недостатке CH<sub>3</sub>I образуется 2-окси-3-метокси-5-метилбензонитрил, т. пл. 123°), конденсированный с C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO в водно-спирт. р-ре NaOH, в токе N<sub>2</sub> в I, выход 11%, т. пл. 95—96° (из сп.); ацетат, т. пл. 85—86° (из сп.); кипячением (5,5 часа) со смесью спирта с конц. HCl I превращен в II, выход 72%, т. пл. 142—143° (из петр. эф.). I реагирует с эфирным р-ром CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, образуя 4-фенил-3-(2-окси-3-метокси-5-метилбензоил)-Δ<sup>2</sup>-пиразолин, выход 48%, т. пл. 207—208° (разл.; из сп.); I присоединяя 1 молекулу NaHSO<sub>3</sub>, дает производное (III), т. пл. 65° (воздушно-сухое), 121° (моногидрат) и 166—167° (безводн.), из которого при щел. гидролизе регенерируется I. II не реагирует с CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> и не метилируется (в отличие от I) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в щел. среде; при кипячении с водно-спирт. р-ром NaHSO<sub>3</sub> II дает III.

Д. Витковский

**60956.** Изучение флаванонов. XXV. Нитрование производных флаванона. Хосино (Hoshino Masamatsu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 1538—1540 (японск.)

При нитровании 6-метилфлаванона (I), 4'-окси-флаванона (II) и 4'-метокси-флаванона (III) получают соответственно смесь 6-метил-3-нитрофлаванона (IV) с 2'-окси-3'-нитро-5'-метилхалконом (V), 3'-нитро-4'-окси-флаванона (VI) и 3'-нитро-4'-метокси-флаванона. Для доказательства строения IV и VI получены встречным синтезом циклизацией соответствующих халконов. VII получен метилированием VI посредством CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. К р-ру

3 г I в 20 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O при 0—20° добавляют 3 г HNO<sub>3</sub> (d 1,38) и перемешивают 1 час при 10°. Из продуктов р-ции путем хроматографирования выделяют IV, выход 27%, т. пл. 181—182° (из этилацетата-CH<sub>3</sub>OH), V, выход 3%, т. пл. 156—157° (из CH<sub>3</sub>COOH). Из II и III аналогично получают VI, выход 63%, т. пл. 157—158° (из CH<sub>3</sub>OH), и VII, выход 68%, т. пл. 140—141° (из сп.). Нагревают 1 час при 50—60° р-р 0,5 г 2-окси-3-нитро-5-метилацетофенона и 0,5 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO в 30 мл спирта с 2 мл 50%-ного водн. NaOH. Получают V, выход 82%. Из 0,4 г 2-окси-ацетофенона и 0,5 г м-нитро-п-оксибензальдегида после 10—12 час. нагревания при 50—60° в 20 мл CH<sub>3</sub>OH с 1 г 50%-ного КОН получают 2'-окси-3-нитро-4-оксихалкон (VIII), выход 36%, т. пл. 223—224° (из CH<sub>3</sub>COOH). VIII получают и при 1-часовом кипячении 0,6 г VI в 20 мл CH<sub>3</sub>OH с 5 мл 10%-ного КОН. 1 г V кипятят в 50 мл CH<sub>3</sub>COOH с 1—2 мл конц. HCl 5 час., получают IV, выход 60%. Из VII аналогично получают VI, выход 60%. Сообщение XXIV см. РЖХим, 1958, 57467.

Н. Швецов

**60957.** Реакция эпихлоргидрина со вторичными аминами. Хейвуд, Филлипс (The reaction of epichlorohydrin with secondary amines. Heywood Donald L., Phillips Benjamin), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1257—1259 (англ.)

Взаимодействием вторичных аминов с эпихлоргидрином (I) с последующей обработкой щелочью получен ряд 2,5-бис-(диалкиламинометил)-п-диоксанов R<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH

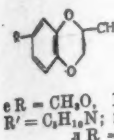
CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>)OCH<sub>2</sub> (IIa—r), и N-(2,3-эпоксипропил)-диалкиламинов R<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O (III). К 261,4 г морфолина (IV) и 9 г воды добавляют 277,5 г I, размешивают 2 часа при 18—35°, через 48 час. (~20°) нагревают до 75°, прибавляют 15 мин. 36,5 г 38,4%-ного NaOH, по охлаждению экстрагируют эфиром и получают IIa (R<sub>2</sub> = 4-морфолинил), выход 66%, т. кип. 175—180°/15 мм, т. пл. 108—110° (из сп.); дихлоргидрат, т. разл. 245—260° (из CH<sub>3</sub>OH-сп.). Аналогично получают: IIb (R<sub>2</sub> = 1-пиперидинил), выход 42%, т. пл. 101—104° (из лигр.); IIв (R<sub>2</sub> = 1-пирролидинил), выход 28%, т. кип. 131—138°/2 мм, т. пл. 107,5—109,5° (из лигр.). Из I и 2,6-диметилморфолина (V) получают III [R<sub>2</sub> = 4-(2,6-диметилморфолинил)], выход 71—77%, т. кип. 71—73°/3 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4560; из I и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH получают III (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), выход 20%, т. кип. 58—60°/20 мм, n<sub>D</sub><sup>30</sup> 1,4277; из I и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH образуется III (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), выход 63%, т. кип. 75—76°/12 мм, n<sub>D</sub><sup>30</sup> 1,4307. Добавлением щелочи в течение 1 часа при 30° из I и IV получают III (R<sub>2</sub> = 4-морфолинил), (VI), выход 54%, т. кип. 93—95°/12 мм, n<sub>D</sub><sup>30</sup> 1,4651; из I и пиперидина (VII) получают III [R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], выход 77%, т. кип. 77—78°/12 мм, n<sub>D</sub><sup>30</sup> 1,4637; из I и пирролидина образуется III [R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], выход 43%, т. кип. 63—64°/12 мм, n<sub>D</sub><sup>30</sup> 1,4567. Кипятят 1 час 0,02 моля транс-2,5-бис-(йодметил)-п-диоксана VIII и 0,57 моля IV, по охлаждении (—8°) фильтруют и упариванием фильтрата выделяют IIa. Аналогично из V и VIII получают IIг [R<sub>2</sub> = 4-(2,6-диметилморфолинил)], выход 74%, т. пл. 108—111° (из изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O] и из VIII и VII получают IIб, выход 44%. К VI при охлаждении в течение 10 мин. прибавляют 42 мл 10 н. HCl, через 3 дня при ~20° прибавляют 56 г 30%-ного NaOH и получают IIa.

Р. Журан

**60958.** Исследование в ряду бензодиоксана. Сообщение VII. 2-Аминометилбензодиоксаны, замещенные в положении 7. Марини-Беттоло, Ланди-Виттори, Бовет (Recherches sur les dérivés du 1,4-benzodioxan. Note VII. 2-Aminométhylbenzodioxan substitués en 7. Marini-Bettolo G. B., Landi-Vittori R., Bovet D.), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3—4, 363—367 (франц.; рез. сербо-хорв.)

Взаимодействием 7-замещ. 2-хлорметил-1,4-бензоди-

оксанов (Ia—биологически и (IIa—m). I также через [хлоргидрат нитрованием смесью HN-продукта HCl 0,2 моля амин при 100° и 1 °C/мм, т. пл. —; IIб, —, 14; IIг, —, 27; IIа, 127—131,5743; IIв, —, —; IIд, 122/0,1, —, 155—158/1, —



e R = CH<sub>3</sub>O,  
R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N;  
a R =

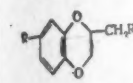
IIк, 114—115,5675; IIл, —, —, 15500

**60959.** Исследование VII. Рини-Бовет (Note VII diossano. Landi-Gazz. chim. Нагреван бензодиоксана 1,4-бензодиоксаны и аммино-1,4-б где I R = CH<sub>3</sub>OH, в CH<sub>2</sub>OH, д (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, ONHCH<sub>2</sub>, = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ж R' = N(CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, = N(CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, = N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> пред. реф. случая) 1,5309; Iв, Iе, 175/0,1, 160/0,1; Iк, 153/0,4; II, 200/0,1, 159/0,2; II, 60960.

III. Оси Кулка Mannich Kulkа 1957, 34. С целью тифенола (Iв) коид SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C ваны осн



оксанов (Ia—д) с  $\text{NH}_3$  или аминами синтезированы биологически интересные 1,4-бензодиоксаны (IIa—д) и (IIIa—м). IIa—д и IIIa, б могут быть синтезированы также через 2-аминометил-7-нитро-1,4-бензодиоксан (XГ), т. пл. 218° (из сл.), получаемый нитрованием 2-ацетиламинометил-1,4-бензодиоксана смесью  $\text{HNO}_3$  (d 1,51) и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и гидролизом продукта  $\text{HCl}$ . Смесью 0,1 моля Ia—д в 0,2 л спирта и 0,2 моля амина нагревают 12 час. при 120° или 24 часа при 100° и выделяют (указаны в-во, его т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C, т. пл. XГ в °C, n° D): IIa, —, —, 218, —; IIб, —, 140—142, —, —; IIв, 155—165/0,3, —, —; IIг, —, —, 275—276, —; IIд, 168—177/0,1, —, —, 1,5800; IIIa, 127—137/0,1, —, —; IIIб, 152—158/0,12, —, —, 1,5743; IIIв, 200—210/0,2, —, —; IIIг, 164—166/0,2, —, —; IIIд, 178—180/0,09, 134—135, —, —; IIIе, 117—122/0,1, —, —; IIIж, 125/1, —, 185—188, 1,5375; IIIз, 155—158/1, —, —, 1,5430; IIIи, 166—170/1, —, —, 1,5430;



IR' = Cl; а R = NO<sub>2</sub>; б R = NH<sub>2</sub>; в R = Cl; г R = OH; д R = CH<sub>3</sub>O; II R = NO<sub>2</sub>; а R' = NH<sub>2</sub>; б R' = N(CH<sub>3</sub>)COCH<sub>3</sub>; в R' = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; г R' = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N (N-пиперидил); д R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO (N-морфолинил); IIIa R = NH<sub>2</sub>, R' = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; б R = NH<sub>2</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N; в R = OH, R' = NHCH<sub>3</sub>; г R = OH, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N; д R = OH, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO; е R = CH<sub>3</sub>O, R' = NH<sub>2</sub>; ж R = CH<sub>3</sub>O, R' = NHCH<sub>3</sub>; з R = CH<sub>3</sub>O, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N; и R = CH<sub>3</sub>O, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO; к R = Cl, R' = NH<sub>2</sub>; л R = Cl, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N; м R = Cl, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO

IIIк, 114—116/0,2, —, 185—188, пикрат, т. пл. 193—195°, 1,5675; IIIл, 149—152/1, —, —, 1,5492; IIIм, 140—143/0,2, —, —, 1,5508. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 43363.

Д. Витковский

60959. Исследование в ряду бензодиоксана. Сообщение VIII. Аминспирты ряда 1,4-бензодиоксана. Мариини-Беттоло, Ренци, Ланди-Виттори, Бове (Ricerche nella serie del benzodiossano. Nota VIII. Amminoalcoli della serie del 1,4-benzodiossano. Marini-Bettolo G. B., Renzi Luca, Landi-Vittorio Rodolfo, Bove Daniele), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 11, 1303—1305 (итал.).

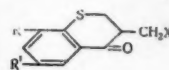
Нагреванием (10—20 час., 120—140°) 2-хлорметил-1,4-бензодиоксанов с  $\text{NH}_2\text{R}$  или  $\text{NH}(\text{R})_2$  или 2-аминометил-1,4-бензодиоксанов с  $\text{RCl}$  синтезированы фармакологически интересные 2-алканоламино- или 2-диалканол-амино-1,4-бензодиоксаны (Ia—к), (IIa—ж) и (IIIa—г), где I R = H; а R' =  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , б R' =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , в R' =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , г R' =  $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , д R' =  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ , е R' =  $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , ж R' =  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{ONHCH}_3$ , з R' =  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONHCH}_3)_2$ , и R' =  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONHCH}_2\text{OH}$ , к R' =  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONHCH}_3$ ; II R = Cl, а—е R' см. Ia—е, ж R' =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}_3$ ; III R = CH<sub>3</sub>O, а R' =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , б R' =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , в R' =  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ , г R' =  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONHCH}_3)_2$ ; ф-лу см. в пред. реф. Приведены т. кип. в °C/мм и (в некоторых случаях) т. пл. в °C или n° D: Ia, 140/0,06; Ib, 129/0,05, 1,5309; Ic, 138/0,1; Id, 128/0,1, 91—93; Ie, 179/0,1, 1,5431; If, 175/0,1, 87—88; Ig, 152/0,1; Ih, 159/0,09, 1,5248; IIa, 160/0,1; IIb, 139/0,3; IIc, 157/0,2, 72—75; IIд, 141/0,05; IIe, 153/0,4; IIf, 146/0,2, 83—85; IIг, 180/0,2, 1,5470; IIе, 200/0,1, 1,5559; IIж, 145/0,2, 1,5200; IIз, 152/0,1; IIб, 159/0,2; IIв, 181/0,09; IIг, 167/0,2. Д. Витковский

60960. Потенциально амебоцидные вещества. Часть III. Основания Манниха из тиохроманов-4. Сен, Кулкарни (Possible antiamebic agents. Part III. Mannich bases from thiochroman-4-ones. Sen A. B., Kulkarni Yashwant D.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 9, 687—690 (англ.).

С целью испытания антипротозойной активности из тиофенола (I), о-хлор-I (Ia), п-хлор-I (Iб) и п-CH<sub>3</sub>-I (Iв) конденсацией с β-пропиолактоном через  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (II) и тиохроманоны (III) синтезированы основания Манниха (IVa—с). Ia—в получены из

соответствующих ксантогеновых эфиров. 5 г II (R = o-Cl) (т. пл. 89—90°, из сл.) растворяют в 50 г 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , через 6 час. выливают на лед и по-

IV неуказанные R веде H; а X = пиперидил; б X = морфолинил, в X =  $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; г R' = CH<sub>3</sub>, X = пиперидил; д R' = CH<sub>3</sub>; X = морфолинил; е R' = CH<sub>3</sub>, X =  $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; ж R' = CH<sub>3</sub>, X =  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ; з R' = Cl, X = пиперидил; и R' = Cl, X = морфолинил; л R' = Cl, X =  $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; м R' = Cl, X = пиперидил; н R' = Cl, X = морфолинил; о R' = Cl, X =  $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; п R' = Cl, X =  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ; р R' = Cl, X =  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_7)_2$ ; е R' = Cl, X = пиперазил



лучают 8-хлор-III, выход 92%, т. пл. 86—87° (из 50%-ного сл.), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 267° (разл.). 0,01 моля III и 0,01 моля параформа в 25 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 30 мин., добавляют 0,01 моля хлоргидрата амина [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ , ( $\eta\text{-C}_3\text{H}_7$ )<sub>2</sub>NH или пиперазин] и 5—10 капель  $\text{HCl}$ , кипятят 3—6 час. и отделяют хлоргидрат IVa—с. Получены (приведено в-во, выход в %, т. пл. в °C, из абс. сл.): IVa, 67, 176; б, 50, 157; в, 71, 168; г, 60, 164; д, 52, 171; е, 80, 188; ж, 75, 157; з, 74, 194; и, 72, 166; к, 68, 197; л, 80, 160; м, 78, 211; н, 75, 169; о, 77, 195; п, 76, 178; р, 45, 151; с, 50, 98. Часть II см. РЖХим, 1958, 17923.

И. Леви

60961. Некоторые 3,3-дизамещенные 2-пирролидиноны. Маршалл (Some 3,3-disubstituted-2-pyrrolidinones. Marshall Frederick J.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 503—505 (англ.).

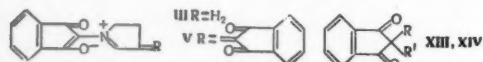
С целью фармакологич. испытаний, конденсацией нитрилов  $\text{RR'CHCN}$  с окисью этилена (I) в присутствии  $\text{NaNH}_2$  и обработкой продуктов  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{HCl}$  получены α-R-α-R'-γ-бутиролактоны (IIa—в), из которых действием  $\text{NH}_3$  и  $\text{ZnCl}_2$  синтезированы 3-R-3-R'-пирролидиноны-2 (IIIa—в; веде а R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , R' =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; б R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , R' =  $\eta\text{-C}_4\text{H}_9$ , R' =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); аналогично из α-(2-оксипропил)-α-(п-хлорфенил)-γ-бутиролактона, т. пл. 89—91°, через α-(2-бромэтил)- (т. пл. 92—94°) и α-(2-диэтиламиноэтил)- (т. кип. 169—171°, n°D 1,5311) α-(п-хлорфенил)-γ-бутиролактоны синтезирован 3-(п-хлорфенил)-3-(β-диэтиламиноэтил)-пирролидинон-2, выход 48%, т. кип. 175—180°/0,2 мм. IIIa метилирован в 1-метил-3-этил-3-фенилпирролидинон-2 (IV); IIa нагреванием с избытком анилина и хлоргидрата последнего (4 часа, 180°) превращен в 3-этил-1,3-дифенилпирролидинон-2, выход 31%, т. кип. 150—160°/0,25 мм, n°D 1,5789; из α,α-дифенил-γ-бутиролактона и  $\text{NH}_3$  получен 3,3-дифенилпирролидинон-2, выход 52%, т. пл. 209—211° (из сл.). R 0,187 моля  $\text{NaNH}_2$  в 0,2 л жидкого  $\text{NH}_3$  приливают по каплям 0,187 моля α-фенилбутиронитрила, через 1 час вносят 0,187 моля I в 50 мл эфира, размешивают 44 часа, добавляют 45 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 5 мл воды, продукт отделяют, смешивают с 0,2 л 1 н.  $\text{HCl}$ , приливают при 0° конц. р-ра 0,17 моля  $\text{NaNO}_2$ , размешивают 1 час при 0°, оставляют на 12 час. при 20° и извлекают эфиром IIa, выход 49%, т. кип. 123—125°/0,4 мм, n°D 1,5254. 0,53 моля IIa, 2 г  $\text{ZnCl}_2$  и 0,2 л жидкого  $\text{NH}_3$  нагревают 21 час при 225°, испаряют  $\text{NH}_3$  и получают IIIa, выход 79%, т. пл. 88—90° (из гексана). Аналогично получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C или т. кип. в °C/мм): IIб, 41, 136—146/0,5, n°D 1,5402; IIв, 48, 144—147/1, n°D 1,5146; IIIб, 31, 69—70 (из гексана); IIIв, 60, 88,5—90,5 (из гексана). R 0,029 моля  $\text{NaI}$  в 10 мл  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  приливают по каплям при 15—20° р-р 0,029 моля III в 15 мл  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  и 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , через 35 мин. добавляют 0,035 моля  $\text{CH}_3\text{J}$ , размешивают 16 час., добавляют 5 мл воды, органич. слой перегоняют и получают IV, выход 39%, т. кип. 130—132°/0,75 мм, n°D 1,5430.

Л. Шукина

60962. Реакция нингидрина с циклическими α-имино-кислотами. Джонсон, Мак-Калдин (The reaction of ninhydrin with cyclic α-imino-acids.

Johnson A. W., McCaldin D. J.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 817—822 (англ.)

L-Пролин (I) легко реагирует с нингидрином (II) в спирт. р-ре, образуя золотисто-желтый продукт конденсации, которому приписано строение енолбетанина (III), подтверждаемое его физ. и хим. свойствами. Фиолетовому продукту конденсации, полученному из II (избыток) и I при нагревании, исходя из структуры промежуточно образующегося III и по аналогии с получаемым из изатина (IV) и I продуктом конденсации (см. РЖХим, 1958, 25156), придано строение (V). Фиолетово-красный краситель, образующийся из L-4-окси-I и II, следует рассматривать как оксипроизводное V (VI). При взаимодействии II с L-пиперидиновой к-той (VII) отмечаются лишь временное появление желтой окраски, так как промежуточный продукт, аналогичный III, неустоек и в результате р-ции получается фиолетово-красный краситель, соответствующий V (VIII). Азетидинкарбоновая-2 к-та (IX) при нагревании с избытком II дает синий краситель (А) с максимумом поглощения в видимой области спектра при 575 мμ, отличающимся от максимума V и соответствующим красителю из первичной



XIII R — R' — пиперидил-4; XIV R — OH, R' — морфолинил-4

аминокислоты и II. Так как IX в сравнительно мягких условиях размыкает свой цикл, превращаясь в гемосерин (X), возможно, что А идентичен продукту конденсации II с X. Таким образом, 4-, 5- и 6-членные циклич. иминокислоты (ИК) в зависимости от величины цикла дают с II устойчивые продукты конденсации, различные по типу. Как и в конденсациях с IV при получении окрашенных соединений типа V ИК можно заменить на соответствующее циклич. основание — пирролидин, пиперидин (XI), 2-метил-XI, морфолин (XII), если проводить р-цию с II в присутствии горячей  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . При взаимодействии II с XI и XII выделены промежуточные продукты, которым придано соответственно строение (XIII) и (XIV). В противоположность р-ции II с циклич. основаниями, конденсация II с ИК, сопровождаемая отщеплением  $\text{CO}_2$ , протекает легко. Обсуждается механизм этих конденсаций и сходный механизм окислительного декарбоксилирования аминокислот  $\text{H}_2\text{NCH(R)COOH}$  в альдегиды  $\text{RCHO}$ . III синтезирован из 900 мг II и 540 мг I по методу Грасмана и Арнима (Grassmann, Arnim, Liebigs Ann. Chem., 1934, 509, 288; 1935, 519, 192), выход 82%, т. пл. 190—195° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При окислении III щел. р-ром  $\text{H}_2\text{O}_2$  получена фталевая к-та. Р-р 400 мг II в 5 мл спирта прибавляют к 3 мл водн. р-ра 250 мг L-4-окси-I, упаривают до ~3 мл и выделяют 290 мг VI, т. пл. 132—133° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 178 мг II и 50 мг I по отдельности растворяют в 2,5 мл фосфатного буфера с pH 7 (ФБ), смешивают, нагревают (60°, 10 мин.) и выделившийся V (120 мг) хроматографируют в  $\text{CHCl}_3$  на деактивированной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т. пл. 176° (разл.). 200 мг III конденсируют с 530 г II по методу Грасмана (см. ссылку выше); выход V 280 мг (неочищ.). 125 мг пирролидина прибавляют к 500 мг II в 10 мл 2 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и нагревают до кипения. Выделившийся по охлаждению V кристаллизуют из  $\text{CHCl}_3$ -петр. эфира. 200 мг V возгоняют при 210—220°/0,1 мм и получают ~3 мг индандиона-1,3. Это показывает, что II конденсируется с I по 2-СО-группе. 170 мг II в 2 мл ФБ смешивают с 85 мг VII в 2 мл ФБ и для завершения р-ции нагревают (60°, 10 мин.); выделившийся VIII очищают хроматографированием,

выход 40 мг, т. пл. 238° (разл.). 150 мг XI и 500 мг II в 10 мл 2 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают до кипения и выделенный VIII (330 мг) кристаллизуют из  $\text{CHCl}_3$ -петр. эфира. 190 мг XI нагревают 20 мин. с 178 мг II в 2 мл спирта и по охлаждению отделяют 190 мг бесцветного XIII. При т-ре > 100° II превращается в окрашенное соединение. 500 мг II, 500 мг XII и 10 мл 10%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кипятят 10 мин., упаривают в вакууме до 1 мл и выделяют 264 мг фиолетового продукта конденсации, соответствующего V (XV), т. пл. 258—260° (разл.) (после хроматографич. очистки и последующего извлечения  $\text{CHCl}_3$ ). 500 мг XII нагревают 10 мин. с 500 мг II в 5 мл спирта и получают 420 мг XIV в виде белых кристаллов (из эф.-петр. эф.). 500 мг 2-метил-XI, 500 мг II и 15 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают 10 мин. на водяной бане и прибавлением нескольких капель воды осаждают 128 мг фиолетового продукта конденсации (XVI), т. пл. 195—197° (разл.; из  $\text{CHCl}_3$ - $\text{CCl}_4$ ). Приведены положения полос в УФ-спектрах ( $\lambda$  макс. и lg  $\epsilon$ ) III, V, VI, VIII и XIII—XVI, а также частоты в ИК-спектре III.

Г. Брайс  
60963. Производные индола. Сообщение II. Новый способ получения серотонина. Пьетра (Derivati indolici. Nota II. Una nuova via per la sintesi della serotonina. Pietra S.), Farmaco Ed. scient., 1958, 13, № 1, 75—79 (итал.; рез. англ.)

Метод получения триптамина из изатина и циануксусной к-ты (I) (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 43370) применен к синтезу серотонина, причем изатин заменен 5-метоксиизатином (II). К р-ру 106 г  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  и 690 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в 2,34 л воды последовательно добавляют 73,8 г п-анидина в смеси 0,36 л воды с 52 мл конц.  $\text{HCl}$  и 66 г  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$  в 0,3 л воды, высыпают т-ру в течение 1 часа до кипения, кипятят 2 мин., отделяют п-метоксиизонитрозоацетанилд, выход 92%, т. пл. 184—185°, который добавляют частями при 75—80° к 730 г 89,5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , размешивают 5 мин., выливают на 4,7 кг льда и получают II, выход 63%, т. пл. 202° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). К взвеси 17,7 г II в 20 мл диоксана приливают р-р 9 г I и 17 мл  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в 10 мл диоксана, размешивают 30 мин., добавляют при охлаждении 30 мл конц.  $\text{HCl}$ , оставляют на 8 дней при 20° и отделяют 5-метоксиоксиндолилацетанилд, выход 82%, т. пл. 185—186° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 12,2 г III в 0,1 л  $\text{CH}_3\text{COOH}$  гидрируют над 0,6 г 10%-ного  $\text{Pd/C}$ , фильтруют, отгоняют р-ритель и получают 5-метокси-3-оксиндолилацетанилд, моногидрат, т. пл. 164—165°, или остаток нагревают с 12 мл хинолина ~ 1,5 часа при 125—130°, затем 15 мин. при 135°, подкисляют 10%-ной  $\text{HCl}$  и отделяют 5-метокси-3-оксиндолилацетонитрил (IV), выход 71%, т. пл. 154—155° (из воды). В кипящий р-р 6 г IV в 180 мл изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  вносят 12 г Na, кипятят ~ 2 часа, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 25 мл спирта и выделяют 5-метокситриптамин, выход 42%, т. пл. 121—122° (из бzl.), [пикрат, т. пл. 220° (из сп.)], димеризуемый в серотонин.

Д. Витковский  
60964. О приготовлении триптамина. Братчер, Вандерверф (Concerning a preparation of tryptamine. Brucher Frederick V., Jr., Wanderwerff William D.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 146—147 (англ.)

Синтезирован триптамин (I) восстановлением 3-индолглиоксиламида (II). К суспензии 28,4 г  $\text{LiAlH}_4$  в 500 мл диоксана (III) прибавляют по каплям 1 час р-р 14,1 г II в 500 мл III и кипятят 48 час.; выделяют 8,5 г хлоргидрата I (IV), выход 57,6%, т. пл. 250—252°. Из 8,13 г IV конц. р-ром  $\text{NaOH}$  выделяют 5,92 г I, выход 90%, т. пл. 113—115,5° (из  $\text{CHCl}_3$ -петр. эф.). При восстановлении 3,76 г II в 350 мл абс. спирта 3,78 г  $\text{NaBH}_4$  (2 часа при т-ре ~ 20°) выделяют 3,8 г 3-индолгликолямида (V), выход 98%, т. пл. 175—177° (из сп.).



1,48 г V восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$ , кипятят 22 часа, выделяют 0,64 г I, т. пл. 252—253°. Изучены соотношения II и  $\text{LiAlH}_4$ , время р-ции, влияние р-рителя на выход I. В. Шибнев

60965. Образование изоиндиго из оксидола. Де-Мартино (Formazione di isoindaco da ossindolo. De Martini Franco), Ann. chimica, 1957, 47, № 11, 1238—1243 (итал.).

При действии  $\text{SOCl}_2$  (I) на оксидол (II) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$  (III) без р-рителя образуются соответственно изоиндиго (IV) и NN-добензоилизоиндиго (V) (см. Wahl A., Bagard P., C. r. Acad. sci., 1909, 148, 718). К 1 г III прибавляют 2 мл I, нагревают несколько минут на водяной бане, получают V, т. пл. 275—278° (из хлф.). При нагревании с Zn в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  V дает лейкопроизводное, т. пл. 203—205° (из сл.). III и смесь равных кол-в I и  $\text{C}_6\text{H}_5$  кипятят несколько часов, после удаления р-рителя получают твердый хлорангидрид III, не выделенный в чистом виде. При действии I, как описано выше, II дает IV, не плавится до 360°, приведен рентгеновский спектр. К 25 мл  $\text{HNO}_3$  (d 1,52) при 80—90° добавляют порциями 14 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ , разбавляют водой, эфиром извлекают 17 г смеси нитрофенилуксусных к-т с т. пл. ~100°. Р-р 20 г этой смеси в 80 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 1:1, выливают в горячий р-р 300 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 500 мл воды, при кипячении добавляют постепенно 150 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  и кипятят 5 мин., быстро фильтруют, фильтрат подкисляют разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кипятят 15 мин., из выпавшего осадка, а также экстракцией эфиром получают 3,5 г II, т. пл. 125—128° (из воды). Водн. р-р после выделения II упаривают до 1/4 первоначального объема, осадок растворяют в миним. кол-ве теплой воды и обрабатывают  $\text{NaHCO}_3$ , выпадает  $\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ , выход 2,8 г, т. пл. 196° (из воды). Смесь 3,4 г II и 4,2 г  $\text{NaOH}$  в 45 мл воды кипятят 1,5 часа, нейтрализуют разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 5, получают 2,3 г  $\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$  (VI), т. пл. 110—116°. К 2 г VI и 3,3 г  $\text{NaOH}$  в воде прибавляют 3,6 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , выпавший осадок Na-соли растворяют в теплой воде и подкисляют разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выделяют III, выход 1,3 г, т. пл. 204—208° (после сублимации 195°/2 мм (из сл.)). Изучена кинетика гидролиза II посредством кипящего i. н.  $\text{NaOH}$ . С. Завьялов

60966. Азабензазулены. III. 1-азанафт-[1,2-b]-азулен. Мут, Хапрахан (Azabenzazulenes. III. 1-azaphth [1,2-b]azulene. Muth Chester W., Hanrahan Edward S.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 395—397 (англ.).

Взаимодействием хлоргидрата (XГ)  $\alpha$ -нафтилгидразина с 1 экв циклогептанона (I) в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (см. Rogers C. U., Carson R. B., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2910) синтезирован 1,4,5,6,7,8-гексагидро-1-азанафт-[1,2-b]-азулен (II), выход 34%, т. пл. 152—153° (из абс. сл.), дегидрированный нагреванием с Pd/C при 360—370° или кипячением 1 час с хлоранилом в  $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  в 1-азанафт-[1,2-b]-азулен (III), выход 15—18%, т. пл. 190—191°; йодметилат (ИМ), т. пл. 303—304° (испр., из бзл.). Аналогично из I и XГ  $\beta$ -нафтилгидразина получен 1,4,5,6,7,8-гексагидро-1-азанафт-[2,1-b]-азулен (IV), выход 83%, т. пл. 114—115° (из сл.), дегидрированный Pd/C в 1-азанафт-[2,1-b]-азулен (IV), выход 7%, т. пл. 201—202° (из бзл.); перхлорат, т. пл. 282—283° (испр., из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); ИМ, т. пл. 329—331°. Строение III и V подтверждено спектральными характеристиками и гидрированием в II и IV. 1,2-бензо-3,4-дигидрокарбазол окислен хлоранилом в 1,2-бензокарбазол, т. пл. 229—230° (испр., из бзл.). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 61552. Л. Щукина

60967. Производные пиперидина. IV. 1,3-дизамещенные 4-арил-1-ацилоксипиперидины. Зиринг, Мотчан, Ли (Piperidine derivatives. IV. 1,3-disubstituted-

4-aryl-4-acyloxypiperidines. Ziering A., Motchan Alex, Lee John), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1521—1528 (англ.).

Описанным ранее (J. Organ. Chem., 1947, 12, 911) высокоплавкой  $\alpha$ - и низкоплавкой  $\beta$ -формам 1-метил-3-R-4-фенил-4-окси-пиперидина (I, где R =  $\text{CH}_3$ ) (Ia) на основании изучения их ИК-спектров соответственно приписана *цис*- и *транс*-конфигурации (H:OH). Для сравнительного испытания обезболяющего действия (ОД) из Ia и других I (6 R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , в R = аллил, г R = кротил, д R =  $\text{C}_4\text{H}_9$ , е R =  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , ж R =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) синтезированы соответствующие эфиры пропионовой к-ты (IIa—ж). Установлено, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы IIa—г можно различать по их ИК-спектрам и по значениям R, которое у  $\alpha$ -соединений выше, чем у  $\beta$ -соединений.

$\beta$ -Форма I образуется с худшим выходом, чем  $\alpha$ -форма и в случае Id—ж не была выделена, возможно, потому, что образовалась с очень малым выходом. Фармакологич. исследование показывает, что из  $\beta$ -соединений наиболее высоким ОД обладает  $\beta$ -IIa (7 при ОД морфина, равно 1), тогда как ОД  $\alpha$ -IIa равно 11. По-видимому, близкое сходство в строении с декагидроизохинолиновым кольцом дигидродезоксиморфина-D не необходимо для наличия сильного ОД. К 6 г  $\alpha$ -Ia прибавляют 20 мл  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$  (III), нагревают 12 час. при ~100° и выделяют  $\alpha$ -IIa в виде хлоргидрата (XГ), выход 4,7 г, т. пл. 220—221° (из ацетона- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Остаточная после выделения основной массы XГ  $\alpha$ -IIa смесь XГ  $\alpha$ - и  $\beta$ -IIa превращают в основание. 88 г такой смеси оснований прибавляют к р-ру 45 г DL-яблочной к-ты (IV) в 200 мл ацетона, через 12 час. отфильтровывают 71 г соли  $\alpha$ -IIa с IV, т. пл. 139—143° (неочищ.), и из фильтрата выделяют 40 г соли  $\beta$ -IIa с IV, т. пл. 118—121° (из этилацетата- $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ). 28 г  $\beta$ -IIa, выделенного из 40 г соли р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , кипятят 20 час. с 150 мл спирта, содержащего 7 г 85%-ного КОН, упаривают досуха, приливают воду и извлекают эфиром  $\beta$ -IIa, выход 14,3 г, т. пл. 116—118° (из технич.  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ). 2,97 г XГ  $\alpha$ -IIa кипятят 15 час. с 50 мл спирта и 1,4 г 85%-ного КОН и получают 1 г  $\alpha$ -Ia, т. пл. 100—101° (из технич.  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ). 2 г  $\beta$ -Ia нагревают с 10 мл III (~100°, 10 час.) и выделяют  $\beta$ -IIa в виде XГ, выход 1,7 г, т. пл. 199—200° (из ацетона- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Iб—ж синтезированы по схеме  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOC}_2\text{H}_5$  (V)  $\rightarrow$   $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOC}_2\text{H}_5$  (VI)  $\rightarrow$   $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOC}_2\text{H}_5$  (VII)  $\rightarrow$  1-метил-3-R-пиперидон-4 (VIII)  $\rightarrow$  I. К 20 г  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  в 180 мл спирта прибавляют 85 г V (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), выдерживают 7 дней при 20° и получают 78 г VI (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) (VIa), т. кип. 97°/29 мм. К 78 г VIa приливают 100 г  $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  (IX) и оставляют на 4 дня при ~20°, выход VII (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) (VIIa) 115 г, т. кип. 126°/2 мм. Циклизацией VIIa в описанных ранее условиях (Lee J. и др., J. Organ. Chem., 1947, 12, 894) получают VIII (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), выход 38 г, т. кип. 102°/33 мм. 10,6 г последнего при р-ции с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  (из 15,7 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  и 1,5 г Li) дали 10 г  $\alpha$ -Iб, т. пл. 96—97° (из технич.  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), и 2 г выделенной из фильтрата смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -Iб, т. пл. 72—82°. 10 г  $\alpha$ -Iб действием 35 г III (~100°, 10 час.) превращены в  $\alpha$ -IIб, выход в виде XГ 8 г, т. пл. 229—230° (из ацетона- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -Iб аналогично получена смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -IIб, из которой выделен  $\beta$ -IIб, т. пл. XГ 201—203°. Из 397 г V (R = аллил) и 95 г  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  в 1 л спирта (105°, 40 ат давления  $\text{N}_2$ , 5 час.) получают 315 г VI (R = аллил) (VIб), т. кип. 105—110°/30 мм. Из 555 г IX и 838 г VIб (100°, 40 ат давления  $\text{N}_2$ , 6 час.) получают 1009 г VII (R = аллил) (VIIб), т. кип. 141—144°/4 мм, превращают в VIII (R = аллил), выход 242 г, т. кип. 117—122°/31 мм, и затем действием  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  (из 29,4 г Li и 331 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ) в  $\alpha$ -Iв, выход 230 г, т. пл. 110—111° (из технич.  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ). Одновременно выделено 20 г смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -Iв, т. пл.

70—85°. Из 162 г  $\alpha$ -Iв действием III получен  $\alpha$ -Iв, выход в виде ХГ 180 г, т. пл. 175—186° (из ацетона), а из смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -Iв смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -Iв, из которой в виде ХГ выделен  $\beta$ -Iв, т. пл. 205—206° (из ацетона), т. пл.  $\beta$ -Iв 85—86° (из  $C_6H_{14}$ ). Гидрированием 3 г  $\alpha$ -Iв в 150 мл спирта над скелетным Ni при  $\sim 20^\circ$  и  $\sim 3,5$  ат с последующим ацилированием неочищ. продукта р-ции действием III получают  $\alpha$ -II ( $R = C_3H_7$ ); ХГ, т. пл. 203—205° (из этилацетата- $CH_3OH$ ). 738 г  $CH_3CH=CHCH_2CH(COOC_2H_5)_2$  в 600 мл спирта прибавляют к 214 г 90%-ного КОН в 1,3 л спирта, оставляют на  $\sim 12$  час. при  $\sim 20^\circ$ , отфильтровывают выпавшую монокальциевую соль, фильтрат упаривают, осадки объединяют, растворяют в воде, подкисляют и выделенный  $CH_3CH=CHCH_2CH(COOH)COOC_2H_5$  превращают по описанному ранее методу (Mannich C., Ritsert K., Ber., 1924, 57, 1118) в V ( $R =$  кротил) (Va), выход 70%, т. кип. 104—106°/45 мм,  $n_D^{25} 1,4434$ . Аналогично получают V (указаны R, выход в % и т. кип. в °C/мм):  $C_4H_9$ , 60, 88/31;  $C_6H_{13}$  (V6), 76, 100—102/15;  $C_6H_5CH_2$ , 78, 106—107/3. Из 370 г Va и 80 г  $CH_3NH_2$  в 500 мл спирта (100°, 90 ат давления  $N_2$ , 4 часа) получают VI ( $R =$  кротил) (VIв), выход 73%, т. кип. 128—133°/34 мм. VI ( $R = C_4H_9$ ) (VIг) синтезирован из 259 г V ( $R = C_4H_9$ ) (Vв) ( $\sim 20^\circ$ , 12 час.), выход 133 г, т. кип. 118—120°/30 мм. Не вошедший в р-цию Vв нагревают с  $CH_3NH_2$  при 75°, как указано при получении VIв; общий выход VIг 75%. Подобно VIв синтезируют также VI ( $R = C_6H_{13}$ ), выход (из 316 г V6) 314 г, т. кип. 130—135°/15 мм, и VI ( $R = C_6H_5CH_2$ ), выход 80%, т. кип. 115—117°/3 мм. Аналогично VIIб получены VII ( $R =$  кротил) (VIIв), выход из 329 г VIв 224 г, т. кип. 150—153°/2 мм, и VII ( $R = C_6H_{13}$ ) (VIIг), выход 77%, т. кип. 152—158°/1 мм. VII ( $R = C_4H_9$ ) (VIIд) синтезирован нагреванием 143 г IX с 231 г VIг ( $\sim 100^\circ$ , 12 час.), выход 85%, т. кип. 130—133°/1 мм,  $n_D^{25} 1,4400$ . Выход VII ( $R = C_6H_5CH_2$ ) (VIIе) 92%, т. кип. 160—162°/1 мм. Циклизацией VII в обычных условиях синтезированы VIII (указаны R, выход, т. кип. в °C/мм,  $n_D$ ): кротил (VIIIа), 116 г (из 459 г VIIв), 123—124/1, 1,4747 (28°);  $C_4H_9$  (VIIIб), 65%, 130—131/32, 1,4595 (23°);  $C_6H_{13}$ , 71%, 153—155/25, —;  $C_6H_5CH_2$  (VIIIв), 73%, 142—143/4, —. Из VIII, как указано для Iб, получают I (указан выход и т. кип. в °C/мм  $\alpha$ -формы): г, 30 г (из 33,4 г VIIIа), 180/7, т. пл. 98—100° (из технич.  $C_6H_{14}$ ); д, 33 г (из 33,8 г VIIIб), 166—168/5; е, 86%, 170—173/2; ж, 38 г (из 40,6 г VIIIв) —, т. пл. 126—127° (из технич.  $C_6H_{14}$ ).  $\alpha$ -Id, е, возможно, содержат примесь  $\beta$ -формы. Аналогично указанному для IIа получены II;  $\alpha$ -IIг, выход 9 г (из 10 г  $\alpha$ -IIг), т. кип. 152°/1 мм, соль с  $d$ -винной к-той, т. пл. 95—97° (из  $CH_3COC_2H_5$ );  $\beta$ -IIг, соль с IV, т. пл. 126—130° (из этилацетата) (содержит примесь  $\alpha$ -формы);  $\alpha$ -IIд, соль с  $d$ -винной к-той, т. пл. 140—143° (из ацетона);  $\alpha$ -IIе, т. кип. 191—193°/4 мм, соль с IV, т. пл. 98—100° (из этилацетата); цитрат, т. пл. 125—127°;  $\alpha$ -IIж, ХГ, т. пл. 207—208° (из этилацетата- $CH_3OH$ ), соль с IV сироп. Приведены кривые ИК-спектров  $\alpha$ - и  $\beta$ -Iа,  $\alpha$ - и  $\beta$ -IIа, в, г, частоты в ИК-спектрах  $\alpha$ - и  $\beta$ -IIа, в, г и значения  $R_f$   $\alpha$ - и  $\beta$ -IIа-г при pH 6,3, 4,9, 3,6 и 2,2. Сообщение III см. J. Organ. Chem., 1947, 12, 894—903. Г. Браз 60968.

Об О-ацилировании N-оксипиперидина, N,N-диэтилгидроксиламина и кетоксимов. Циннер (Über die O-Acylierung von N-Hydroxypiperidin, N,N-Diäthyl-hydroxylamin und Ketoximen. Zinner G. Gerw. alt), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 302—307 (нем.).

Описано ацилирование N-замещ. гидроксиламинов  $R_2NOH$  (I) эфирами  $ClSOOR'$  (II) и  $ClCOOR'$  (III), а также кетеном (IV). Присоединением IV к I получают соединения  $CH_3COONR_2$  (V), которые следует рассматривать не только как О-ацилированные гидроксиламины, но и как производные надуксусной к-ты.

В соответствии с этим образующиеся из I и II продукты ацилирования  $R_2NOSOOR'$  (VI) формально являются производными гипотетич. мононадсернистой к-ты, а  $R_2NOCOOR'$  (VII), получаемые из I и III — производными мононадугольной к-ты. О-ацильные производные ацетоноксида (VIII оксим) выделяют из подкисленного р-ра KJ вычисленное кол-во  $J_2$ . Продукты ацилирования VIII и ацетофеноноксима эфирами  $ClSO_2OR$  взорвались при перегонке соответственно при 150 и при 35°. К р-ру 4 г I [ $R_2 = (CH_2)_5$ ] (Ia) и 3,2 г безводн. пиридина в 25 мл абс. эфира прибавляют по каплям при охлаждении льдом 5,5 г II ( $R' = C_2H_5$ ) (IIa) в 25 мл абс. эфира, через  $\sim 12$  час. фильтруют и перегоняют; выход VI [ $R_2 = (CH_2)_5$ ,  $R' = C_2H_5$ ] 73%, т. кип. 90° [т-ра воздушной бани (BB)]/0,01 мм. Аналогично получают VI [ $R_2 = (CH_2)_5$ ,  $R' = CH_3$ ] и VI ( $R = C_2H_5$ ,  $R' = CH_3$ ), выход соответственно 53 и 42%, т. кип. (т-ра BB) 85—90°/0,01 мм и 75°/0,01 мм. К 5 г Ia в 50 мл 1 н. NaOH при охлаждении льдом постепенно прибавляют 6,5 г III ( $R' = C_2H_5$ ), приливают еще 10 мл 1 н. NaOH, оставляют на 1 час при 0°, извлекают эфиром и вытяжку разгоняют. Выход VII [ $R_2 = (CH_2)_5$ ,  $R' = C_2H_5$ ] 58%, т. кип. 120°/20 мм. Таким же образом синтезируют следующие VII (указано значение  $R_2$  и  $R'$ , выход в %, т. кип. в °C/мм):  $(CH_2)_5$ ,  $CH_3$ , 63, 88/10;  $(CH_2)_5$ ,  $C_6H_5CH_2$  (конденсацию проводят при  $\sim 20^\circ$ ), 59, —, т. пл. 66° (из петр. эф.);  $(C_2H_5)_2$ ,  $C_2H_5$ , 72, 75/13. 5 г Ia в 25 мл  $CH_2Cl_2$  при охлаждении льдом обрабатывают IV и получают V [ $R_2 = (CH_2)_5$ ] (Va), выход 81%, т. кип. 76°/10 мм. Сходным образом из I ( $R = C_2H_5$ ) (Iб) синтезируют V ( $R = C_2H_5$ ), выход 92%, т. кип. 46—48°/10 мм, устойчив при хранении и из VIII получено V [ $R_2 = (CH_3)_2C =$ ], выход 91%, т. кип. 70—72°/10 мм. 7,3 г VIII в 50 мл 2 н. NaOH при конденсации с 10 г III ( $R' = CH_3$ ) (охлаждение) дает VII [ $R_2 = (CH_3)_2C =$ ,  $R' = CH_3$ ], выход 57%, т. кип. 88°/10 мм, при конденсации с 11 г III ( $R' = C_2H_5$ ) получено VII [ $R_2 = (CH_3)_2C =$ ,  $R' = C_2H_5$ ], выход 61%, т. кип. 96°/10 мм. 7,3 г VIII и 8 г безводн. пиридина в 50 мл абс. эфира прибавляют при охлаждении льдом к 13 г IIa в 50 мл абс. эфира и оставляют на  $\sim 12$  час. при 20°; выход VI [ $R_2 = (CH_3)_2C =$ ,  $R' = C_2H_5$ ] (VIa) 20%, т. кип. 90° (т-ра BB)/0,01 мм. Аналогично синтезируют VI [ $R_2 = (CH_3)_2C =$ ,  $R' = CH_3$ ] (VIб), выход 16%, т. кип. 80° (т-ра BB)/0,01 мм. VIa и VIб выделяют  $J_2$  из подкисленного р-ра KJ, однако р-р вскоре обесцвечивается вследствие окисления ацильного остатка. Все полученные VI быстро разлагаются при хранении. 3,7 г Iб в 20 мл  $C_6H_6$  обрабатывают при охлаждении р-ром 5 г  $C_6H_5NCO$  в 20 мл  $C_6H_6$  и получают  $(C_2H_5)_2NOCOHC_6H_5$ , выход 75%, т. кип. 110° (т-ра BB)/0,05 мм. Приведены частоты в ИК-спектре Va. Г. Браз 60969.

Химия N-оксипиперидинов. Сообщение 3. К изучению пиперидин-N-сульфокислоты и ее бетанов. Циннер (Zur Kenntnis der Piperidin-N-sulfonsäure und ihrer Betaine. Zur Chemie des N-Oxypiperidins. 3. Mitteilung. Zinner Gerw. alt), Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 1, 7—12 (нем.).

N-оксипиперидин реагирует в воде или в органич. р-рителях с  $SO_2$ , образуя пиперидин-N-сульфокислоту (I), выход 84—91%, т. пл. 198° (разл.), строение которой подтверждается ее образованием при гидролизе пиперидин-N-сульфохлорида (II). I очень устойчива к к-там и щелочам и в твердом состоянии существует, по-видимому, в форме бетана, так как она не реагирует с  $SOCl_2$  и при ее обработке холодным эфирным р-ром  $CH_2N_2$  (30 мин.) получается бетан N-метилпиперидин-N-сульфокислоты, выход 70%, т. пл. 101—102° и метиловый эфир I (III), выход 18,5%, т. кип. 80°/0,01 мм; при аналогичной р-ции в метанольном р-ре получается только III, выход 92%; III может быть по-

лучен таж...  
дина  $SO_2$ ;  
р-ром  $BaCl_2$   
Действием  
 $NH_2(CH_2)_4$   
ловый эфир  
K 15 г  $SO_2$   
0—10° 8,5;  
1 час при  
лучают II,  
см. РЖХим  
60970. Ис

препарат  
и их во  
Кастр  
antibiot  
dy La  
Osz k á  
rat, 1957,  
С целью

RR'NCH<sub>2</sub>CO  
(I), R = n  
конденсаци  
ридил, R  
R = n-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
ной к-ты  
(VIII) с V  
амид 2-фе  
При конде  
(X) получ  
пропанон-2  
лены LiAlH<sub>4</sub>  
дил, R = C  
R = n-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
77%-ного N  
ляют 0,4  
ляют 0,8 м  
труют, ост  
чают I, вы  
логично по  
(перечисля  
да в мл, ко  
VII в моля  
в %, т. пл.  
119—120 (и  
25,2, 158 (и  
65 мл абс.  
смесь выде  
выделения  
рез 5 час.  
ления IV (с  
тяжкие экс  
Подделачи  
и добавляя  
N-бензил-N  
K NaNH<sub>2</sub>  
через 2 ча  
эфира, чер  
пируют эф  
т. пл. 95—  
III, IX LiAlH<sub>4</sub>  
XV (переч  
т. кип. в  
т. пл. 187—  
165—167°  
т. пл. 172—  
т. пл. 151—  
абс. спирт  
0,385 моля  
3 часа д  
 $CH_3COOH$ ,  
выход 72%



лучен также обработкой р-ра N-окиси N-метилпиперидина  $\text{SO}_2$ ; р-ры III нейтральны; при нагревании с р-ром  $\text{BaCl}_2$  III гидролизуются с образованием  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Действием спирт. р-ра  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  на эфирный р-р  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$  (16 час.,  $20^\circ$ ) синтезирован этиловый эфир I, выход 63%, т. кип.  $80-85^\circ/0,01$  мм. К 15 г  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в 40 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  приливают по каплям при  $0-10^\circ$  8,5 г пиперидина в 30 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , размешивают 1 час при  $20^\circ$ , р-р промывают водой, перегоняют и получают II, выход 76%, т. кип.  $120^\circ/10$  мм. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 57517. Л. Щукина

60970. Исследование из области антигистаминных препаратов. I. Приготовление замещенных амидов и их восстановление LiAlH<sub>4</sub>. Краут, Толди, Кастрейнер, Фукс, Варга (Vizsgálatok az antihisztaminok köréből. I. Kraut Miklós, Toldy Lajos, Kasztreiner Endre, Fuchs Oszkár, Vargha László), Magyar kem. folyóirat, 1957, 63, № 1, 1-5 (венг.; рез. нем.)

С целью изучения физиологич. активности получены  $\text{RR}'\text{NCH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ , где  $\text{R}' = \alpha$ -пиридил,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (I),  $\text{R} = n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (II),  $\text{R} = n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (III) конденсацией соответствующих  $\text{RR}'\text{NH}$ , где  $\text{R}' = \alpha$ -пиридил,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (IV),  $\text{R} = n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (V),  $\text{R} = n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (VI), N-диметиламидом хлоруксусной к-ты (VII). Конденсацией 2-бензилпиридина (VIII) с VII в присутствии  $\text{NaNH}_2$  получен диметиламид 2-фенил-2-( $\alpha$ -пиридил)-пропионовой к-ты (IX). При конденсации 2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (X) получить 1-фенил-1-( $\alpha$ -пиридил)-3-диметиламинопропанон-2 (XI) не удалось. I, II, III и IX восстановлены LiAlH<sub>4</sub> в  $\text{R}'\text{RCHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , где  $\text{R}' = \alpha$ -пиридил,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (XII),  $\text{R} = n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (XIII),  $\text{R} = n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (XIV),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  (XV). К 0,85 моля 77%-ного  $\text{NaNH}_2$  в 136 мл абс. толуола за 2 часа добавляют 0,4 моля IV в 1080 мл абс. толуола, затем добавляют 0,8 моля VII, после стояния (4 часа,  $35^\circ$ ) фильтруют, остаток растирают с 60 мл абс. спирта, получают I, выход 22,2%, т. пл.  $99-101^\circ$  (из абс. сп.). Аналогично получают II и III, соответственно из V и VI (перечисляются кол-во  $\text{NaNH}_2$  в молях, кол-во толуола в мл, кол-во V или VI в молях, кол-во толуола в мл, VII в молях, время стояния в мин. при т-ре в  $^\circ\text{C}$ , выход в %, т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): 0,185, 30, 0,085, 420, 0,17, 60, 35, 12,4,  $119-120$  (из ацетона); 0,093, 11, 0,034, 160, 0,68, 70, 35, 25,2, 158 (из абс. сп.). К 0,27 моля 77%-ного  $\text{NaNH}_2$  в 65 мл абс. толуола при  $60^\circ$  добавляют 0,206 моля IV, смесь выдерживают 2 часа при  $100^\circ$  до прекращения выделения  $\text{NH}_3$ , при  $70^\circ$  добавляют 0,288 моля VII, через 5 час. ( $100-105^\circ$ ) добавляют 60 мл воды для выделения IV (1 г). Смесь промывают 5 н. HCl, кислые вытяжки экстрагируют эфиром для выделения IV (20 г). Подщелачивают остаток, отделяют смолу 50 мл  $\text{CHCl}_3$  и добавляют еще 15 г NaOH, выпадает 7 г Na-соли N-бензил-N-(2-пиридил)-глицина, т. пл.  $296^\circ$  (из сп.). К  $\text{NaNH}_2$  в жидком  $\text{NH}_3$  добавляют 0,242 моля VIII, через 2 часа прибавляют 0,3 моля VII в 200 мл абс. эфира, через 1 час добавляют 200 мл воды и экстрагируют эфиром IX, выход 43%, т. кип.  $180-185^\circ/0,5$  мм, т. пл.  $95-96^\circ$  (эф. + петр. эф.). Восстановлением I, II, III, IX LiAlH<sub>4</sub> получили соответственно XII, XIII, XIV, XV (перечисляются время кипячения, выход в %, т. кип. в  $^\circ\text{C}$ ): 24, 50,  $185-195/1,7$  мм, хлоридрат, т. пл.  $187-188^\circ$ ; 20, 50,  $185-190/2$  мм, пикрат, т. пл.  $165-167^\circ$  (разл.); 5, 70,  $154-155/0,2$  мм, хлоридрат, т. пл.  $172-174^\circ$ ; 20, 63,5,  $142-145/3-4$  мм, оксалат, т. пл.  $151-152^\circ$ . К алкогалату натрия (8,85 г Na и 110 мл абс. спирта) добавляют 0,385 моля бензилцианида, 0,385 моля этилового эфира VII, после кипячения 3 часа добавляют 400 мл воды, затем 40 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , получают  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CN})\text{COCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (XVI), выход 72%, т. пл.  $237-238^\circ$  (разл., из сп.). Действием

28 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 50 мл воды на 50 г XVI (2,5 часа,  $120-127^\circ$ ) с последующим добавлением 90 мл 50%-ного KOH получают 33,15 г X, выход 75,5%, т. кип.  $91-95^\circ/3$  мм; оксалат, т. пл.  $144-146^\circ$ ; семикарбазон, т. пл.  $223^\circ$  (разл.). 59,7 г VIII добавляют к фениллитию (4,98 г и 56,7 г бромбензола) в 180 мл абс. эфира. Через полчаса добавляют 15,15 г VII, кипятят 4 часа, добавляют 300 мл воды, после экстрагирования эфиром отгоняют 25,1 г VIII, т. кип.  $170^\circ/5-6$  мм, остаток обрабатывают 200 мл 1,5 н. HCl, получают после подщелачивания 35,23 г XI; оксалат, т. пл.  $176-177^\circ$  (разл.). Т. Карпов

60971. О производных пиридина. II. Перегруппировки в пиридиновом ряду, подобные бензидиновой. Бейер, Хазе, Вильдгрубе (Über Pyridinabkömmlinge. II. Benzidinartige Umlagerungen in der Pyridinreihe. Beyer Hans, Haase Hans-Joachim, Wildgrube Wolfgang), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 247-256 (нем.)

2-Фенилгидразинопиридин (I) и 2-фенилгидразино-6-метилпиридин (II) при нагревании с конц. HCl перегруппировываются соответственно в 2-амино-5-( $n$ -аминофенил)-пиридин (III) и 2-амино-5-( $n$ -аминофенил)-6-метилпиридин (IV), получаемые с умеренным выходом. Обсуждаются причины, затрудняющие перегруппировку, и механизм образования выделенных побочных продуктов. 2,2'-гидразопиридин (V) не перегруппировывается в указанных условиях. Конденсацией 2-аминопиридина (VI) с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$  в 50%-ном NaOH получают 2-фенилазопиридин (VII) и очищают хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т. пл.  $32-34^\circ$ ; пикрат, т. пл.  $136,5-137^\circ$  (из сп.). 0,1 моля VII растворяют в 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 100 мл 20%-ного NaOH, прибавляют 20 г Zn-пыли и нагревают в токе  $\text{H}_2$ . По обезвреживании р-ра (через 30 мин.) отгоняют  $\text{CH}_3\text{OH}$ , охлаждают, выделившийся осадок обрабатывают теплым спиртом и из фильтра выделяют I, выход 80%, т. пл.  $108^\circ$  (из бzl.-петр. эф.). 0,1 моля VII нагревают с 70 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 15 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  на водяной бане и постепенно прибавляют 0,11 моля формамидинсульфиновой к-ты (VIII), по обезвреживании охлаждают и отделяют I, выход 92%; пикрат, т. пл.  $154^\circ$  (из сп.). 0,03 моля I кипятят 1 час с 50 мл конц. HCl, сильно охлаждают, подщелачивают  $\text{NH}_4\text{OH}$ , выделившийся осадок извлекают эфиром и кристаллизуют из воды. Получают III, выход 14,5%, т. пл.  $172^\circ$  (из воды); дипикрат, т. пл.  $236^\circ$  [разл.; из  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ]. Эфирную вытяжку упаривают, растворяют в спирте и действием  $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$  выделяют 2-салицилальмино-5-( $n$ -салицилальминофенил)-пиридин (IX), выход 5-10%, т. пл.  $223-224^\circ$ . Таким образом, общий выход III равен 20-25%. При перегонке с паром смолистого осадка, получаемого из эфирной вытяжки (см. выше), перегоняется 4-хлоранилин (X), выход 25-30%, частично выделенный в виде 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>- $n$  (Xa). Качественно обнаружен анилин. Из эфирной вытяжки выделяют также 2,4-дихлоранилин. Аммиачный фильтрат после отделения III сильно подщелачивают NaOH и извлекают эфиром VI, выход в виде пикрата 27-30%. 0,3 г III в 10 мл спирта нагревают 30 мин. с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  и получают 2-амино-5-( $n$ -бензальминофенил)-пиридин, т. пл.  $183-184^\circ$  (из сп.). Аналогично действием на III 1 или 2 молей  $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$  получают соответственно 2-амино-5-( $n$ -салицилальминофенил)-пиридин, т. пл.  $202^\circ$  (из сп.), или IX. Солянокислый р-р 2,5 ммоль III диазотируют  $\text{NaNO}_2$ , приливают к р-ру диметиламина в 2 н. HCl и получают 2-амино-5-[ $n$ -( $n$ -диметиламинофенилазо)-фенил]-пиридин, выход 83,3%, т. пл.  $202-204^\circ$  (из пиридина-воды). 5 ммоль III диазотируют, как указано выше, и диазосоль раствор приливают к охлажд. до  $0^\circ$  смеси 10 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 10 мл воды, выдерживают 5 час. при  $0^\circ$  и 12 час. при  $\sim 20^\circ$  и получают

2-амино-5-фенилпиридин (XI), выход 58%, т. пл. 133° (из воды). Нагреванием с *o*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO в спирте XI превращают в 2-салицилальмино-5-фенилпиридин, т. пл. 105—106° (из сп.). 55 ммольей 6-метил-VI (VIa) суспендируют в 50 мл 50%-ного NaOH, слегка нагревают, приливают 5 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, прибавляют за 10 мин. 55 ммольей C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO, нагревают еще 15 мин., извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и вытяжку хроматографируют. Полученный 2-фенилазо-6-метилпиридин растворяют в 50 мл CH<sub>3</sub>OH, прибавляют 8 мл NH<sub>4</sub>OH и при нагревании добавляют 0,04 моля VIII; выход II 63%, т. пл. 148° (из 60%-ного сп.); шикрат, т. пл. 176° (разл., из сп.). 25 ммольей II нагревают с 50 мл конц. HCl и обрабатывают реакционный р-р, как указано при перегруппировке I; выход IV 26%, т. пл. 187° (из воды); дишикрат, т. пл. 228° (разл.; из воды), 2-амино-5-(*n*-бензальаминофенил)-6-метилпиридин, т. пл. 151° (из сп.), 2-салицилальмино-5-(*n*-салицилальаминофенил)-6-метилпиридин, т. пл. 152° (из бzl.-сп.). Из эфирного р-ра выделяют X в виде Ха, выход 17,4%, из аммиачного фильтрата от IV получают VIa, выход в виде шикрата 23,2%, т. пл. 201°. Для получения V к 30 ммольям 2,2'-азопиридина в 75 мл воды и 3 мл NH<sub>4</sub>OH при нагревании постепенно прибавляют 32 ммоль VIII; выход V почти колич., т. пл. 168° (из бzl.). Приведены кривая ИК-спектра XI и положения полос в УФ-спектрах (λ макс. и lg ε) III и XI. Предыдущее сообщ. см. РЖХим, 1957, 71653. Г. Браз

**60972. Некоторые эфиры никотинилового спирта.** Сообщение II. Белломонте, Кало, Кардини (Alcuni esteri dell'alcool nicotinilico. Nota II. Bello monte G., Caló A., Cardini Celeste), Rend. Ist. super. sanità, 1957, 20, № 11, 1020—1024 (итал.; рез. франц., англ., нем.). См. РЖХим, 1958, 36223.

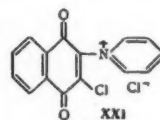
**60973. Синтез пиридилоксанкиламинов.** Зымалковский (Die Synthese von Pyridyl-alkanolaminen. Zymalkowski Felix), Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 1, 12—22 (нем.).

Взаимодействием пиридинылдегидов RCHO (I, R здесь и далее пиридил) с нитропарафинами R'CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (II) получают пиридиннитроалканолы RCHONCH(R')NO<sub>2</sub> (III), которые в виде хлоргидратов (XГ) восстанавливают в пиридилоксанкиламины RCHONCH(R')NH<sub>2</sub> (IV). Синтез IV предпринят для изучения их фармакологич. свойств. К 0,3 моля II в двойном объеме абс. спирта прибавляют небольшое кол-во диэтиламина, при охлаждении ледяной водой приливают по каплям 0,1 моля I и оставляют на 24 часа в рефрижераторе. Некоторые III при этом выкристаллизовываются, но в большинстве случаев р-р приходится упаривать в вакууме; оставшийся сироп растворяют в 2 н. спирте. HCl и получают с очень хорошим выходом XГ III. Синтезированы III (указано положение боковой цепи, значение R', т. пл. XГ в °C): 2, CH<sub>3</sub>, 136—149 (разл.; изo-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH); 2, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 137—145 (из сп.-эф.); 2, циклогексил, —, основание, т. пл. 127—128,5° (из сп.); 3, H, 116—117 (из сп.); 3, CH<sub>3</sub>, 152—154 (из сп.); 3, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 146—152 (из сп.); 4, CH<sub>3</sub> (IIIa), 158—159 (из сп.), основание, т. пл. 165—166° (из сп.); 4, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, —, основание, т. пл. 149—151° (из сп.); 4, циклогексил (IIIб), —, основание, т. пл. 179° (из сп.). Кроме того, получены 6-метил-III (обозначения те же): 2, H, 190—191 (из CH<sub>3</sub>OH); 2, CH<sub>3</sub>, 176—179 (из CH<sub>3</sub>OH); 2, циклогексил, 165—182 (из сп.), а также 2,6-R[CHONCH(R')NO<sub>2</sub>]; т. пл. XГ 138—146° (из сп.). 10—15 г XГ III растворяют в 15-кратном кол-ве воды и гидрируют при ~20° и обычном давлении над 10—15 г Pd/BaSO<sub>4</sub> 6—8 час. до поглощения 3,3 моля H<sub>2</sub> на 1 моль XГ III. Фильтрат упаривают, смешивают с CHCl<sub>3</sub>, прибавляют 40%-ный NaOH в избытке, водн. слой извлекают CHCl<sub>3</sub>, хлороформный р-р разгоняют и полученный в виде вязкого масла IV, выход 50—60%, в пересчете на I 40—50%,

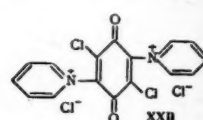
действием спирт. HCl превращают в дихлортетрагидрат (ДХГ). Синтезированы IV (указано положение боковой цепи, значение R', т. кип. в °C/мм. т. пл. ДХГ в °C): 3, H, 125/0,1, 189—190 (из CH<sub>3</sub>OH) (IVa); 2, CH<sub>3</sub>, —, 191 (из сп.-ацетона); дибензолное производное, т. пл. 173° (из CH<sub>3</sub>OH); 3, CH<sub>3</sub>, 120—122/0,2, > 200 (разл.; из сп.); 4, CH<sub>3</sub> (IVб) [т. пл. 123—124° (из тетрагидрофурана)], 125—129/0,15, 216—218 (из CH<sub>3</sub>OH-ацетона); 2, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 92/0,1, —, диоксалат, т. пл. 164—167° (из CH<sub>3</sub>OH); 3, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 125/0,25, 196—200 (из CH<sub>3</sub>OH-ацетона); 4, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 122/0,15, 214—216 (из CH<sub>3</sub>OH-ацетона); 2, циклогексил, —, [дишикрат, т. пл. 191—192° (из CH<sub>3</sub>OH)]. В некоторых случаях при восстановлении III наряду с IV образуются RCHONCH(R')NHON и RCH<sub>2</sub>CH(R')NH<sub>2</sub>. 3,5 г XГ IIIa в 75 мл воды гидрируют над 3 г Pd/BaSO<sub>4</sub>, после поглощения 3 молей H<sub>2</sub> на 1 моль XГ IIIa к фильтрату приливают 8 мл 2 н. HCl и упаривают. Остаток кипятят с 15 мл абс. спирта и получают 1,7 г 4-RCHONCH(R')NHON · 2HCl, т. пл. 188—189° (из CH<sub>3</sub>OH-эф.), и из фильтрата выделяют 0,7 г ДХГ IVб. При гидрировании III с разветвленной цепью над скелетным Ni исходное в-во частично расщепляется на I и II, которые далее восстанавливаются в соответствующий первичный спирт и в амин, причем с ростом R' этот побочный процесс усиливается. 6,9 г IIIб гидрируют в 150 мл спирта над скелетным Ni до поглощения 4 молей H<sub>2</sub>. Фильтрат сильно пахнет циклогексиламином. При разгонке получают 4-RCH<sub>2</sub>OH, выход 73%, т. кип. 146—147°/18 мм., т. пл. 54° (из эф.). 4,5 г 2-RCH(OCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CN восстанавливают по методу экстракции действием LiAlH<sub>4</sub> в эфире и после обработки 40%-ным NaOH выделяют 2-RCH(OH)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, т. кип. 100°/0,2 мм., который превращают в ДХГ, выход 30%, т. пл. 189°. К 12,3 г 3-RCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и 9 г CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> при охлаждении и перемешивании постепенно прибавляют 9 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa, освобожденного от спирта при 200°/12 мм. в атмосфере H<sub>2</sub>, выдерживают 48 час. при ~20°, кипятят 5 час. с 10%-ной HCl (избыток), подщелачивают и выделяют 3-RCOCH<sub>3</sub>, выход 75%, т. кип. 117°/12 мм. 1 г полученного из последнего 3-RCOCH<sub>3</sub> = NOH растворяют в 40 мл 2 н. HCl в CH<sub>3</sub>OH, прибавляют к 1 г Pd/BaCO<sub>3</sub> в 10 мл CH<sub>3</sub>OH и гидрируют. Выход ДХГ IVa 68%. Г. Браз

**60974. Хиноны.** Часть X. Бензо-бис-нафтофуранхиноны. Ачария, Тилак, Венкитесваран (Quinone series: part X.—Benzobisnaphthofuranquinones. Acharya R. V., Tilak B. D., Venkiteswaran M. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 9, B400—B409 (англ.).

С целью изучения зависимости между субстантивностью бразанхиновых красителей и их строением конденсацией 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона (I) с 2-окси-6-(II), 1-окси-4-нафтанилидом и 4-бензоилнафтолом-1



XXI



XXII

были синтезированы 1,2-бензобразанхинон-3'-карбоксанилид (III), 3,4-бензобразанхинон-2-карбоксанилид (IV) и 2-бензоил-3,4-бензобразанхинон (V). Конденсация хлоранила (VI) с 2-окси-3-нафтанилидом, 6-бром-3-метокси-нафтолом-2 и 6-бром-2-окси-3-нафтанилидом приводит к бензо-бис-(1,2-b,4,5-b')-нафто-[1,2-d]-фуран-8,16-хинон-6,14-дикарбоксанилиду (VII), 3,11-дибромбензо-бис-(1,2-b,4,5-b')-нафто-[1,2-d]-фуран-8,16-хинону (VIII), 6,14-диметоксибензо-бис-(1,2-b,4,5-b')-нафто-[1,2-d]-фуран-8,16-хинону (IX) и 3,11-дибромбензо-бис-(1,2-b,4,5-b')-нафто-[1,2-d]-фуран-8,16-хинон-6,14-дикарбоксанилиду (X). Из VI и 5-метокси-, 4-бензоил-, 4-бром-

нафтола-1  
4,12-диметок  
бензо-бис-(1,  
(XIII) и б  
хинон-5,13-д  
бис-(1,2-b,4,  
азирован и  
с α-(XVII)  
(1,2-b,4,5-b')  
[2,1-d-фуран  
плексис I и  
ляют к 5 г  
III 1,75 г, т  
после экстр  
тертого с  
3,6 г, т. пл  
же образом  
25%, т. пл.  
т. пл. > 36  
на лед и К  
тохинон, в  
разовавше  
4 часа и  
ход 1,5 г, т  
XVIII (XX  
2,27 г I, т  
упаривани  
1,4-нафтох  
тона). Ци  
XXVI кип  
HCl и отд  
водой (из  
гируют 5 г  
XXVI доб  
2 часа, вы  
ляют XXV  
XIX синте  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, т.  
3,6-дипири  
7,2 г XVII  
ствием X  
XXV (из  
в 30 мл а  
дихлор-3,6  
т. пл. 285  
ном NaOH  
XXVIII в  
нафтола-2  
VI и кип  
2'-нафтох  
263° (из  
XXIX и  
метоксин  
карбомет  
8,16-хино  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>).  
превраща  
карбокси  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N в 5  
отгоняют  
Если по  
XVIII и  
Из 2,46 г  
т. пл. >  
добавляю  
добавляю  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa  
XV, вых  
дены све  
ченных л  
и оттенк  
7963.



И. Леви

Л. ШУКИНА

Л. Щукина





280—290° и последующим гидролизом образующегося 7-хлор-4-(4'-метоксифенил)-хинолина (V), т. пл. 210—211° (из сп.), синтезированного также взаимодействием *n*-анизида и 4,7-дихлорхинолина в 1 н. HCl. Смесь 30 г *n*-анизида и 100 г малонового эфира (VI) медленно нагревают до 175°, отгоняя образующийся спирт, отгоняют VI, остаток растворяют в 0,2 л спирта, отделяют дианзид, т. пл. 226—228°, и выделяют карбоксинацето-*n*-анизид (VII), выход 30 г, т. пл. 70—72° (из бзл.-петр. эф.). 32 г VII, 20 г ортомуравьиного эфира и 19,2 г *m*-хлоранилина нагревают до 180°, отгоняя образующийся спирт, и получают II, выход 14 г, т. пл. 114°. 33,7 г II в 0,2 л C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и 17,5 мл POCl<sub>3</sub> кипятят 10 час. и получают III, выход 6 г, т. пл. 132—134° (из сп.), который гидролизуют р-ром КОН в CH<sub>3</sub>OH (6 час., 20°) в IV, т. пл. 270—280°. Кипятят V с конц. HBr и выделяют I, т. пл. 256—258° (из сп.). Л. Щукина

60981. Исследования в ряду изохинолина. Часть III. Синтез некоторых 5,6- и 5,8-диметоксизохинолинов. Говиндачари, Лакшмикантам (Studies in the isoquinoline series. Part III. Synthesis of some 5,6- and 5,8-dimethoxyisoquinolines. Govindachari T. R., Lakshmikantham M. V., Miss), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 6, 406—415 (англ.)

В поисках новых спазмолитич. активных в-в ацильные производные арилэтиламинов RCH<sub>2</sub>CH(R')NH<sub>2</sub> [Ia—в, где а R = 2,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R' = H; б R = 2,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; в R = 2,3-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R' = H], полученных восстановлением LiAlH<sub>4</sub> соответствующих нитростиролов RCH=CH(R')NO<sub>2</sub> (IIa—в), или β-2,3-диметоксифенилизопропиламина (III), полученного гофмановским разложением амида (IV) β-2,3-диметоксифенил-α-метилпропионовой к-ты (V), циклизованы действием POCl<sub>3</sub> в 3,4-дигидроизохинолины (VIa—з) и (VIIa—з), дегидрированные в соответствующие замещ. изохинолины (VIIIa—з) и (IXa—з). Ацильные производные β-2,4-диметоксифенилэтил-(X) и β-2,4-диметоксифенилизопропил-(XI) аминов не циклизуются в описанных условиях. Смесь 10 г 2,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CHO (XII), 10 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, 50 мл CH<sub>3</sub>COOH и 4 г CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> кипятят 4 часа, выливают на лед и отделяют Iб, выход 12 г; т. пл. 78—79° (из разб. CH<sub>3</sub>COOH).



VI R' = H, R'' = OCH<sub>3</sub>; VII R' = OCH<sub>3</sub>, R'' = H; а R = R' = H; б R = CH<sub>3</sub>, R' = H; в R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = H; г R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; д R = H, R' = CH<sub>3</sub>; е R = R' = CH<sub>3</sub>; ж R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; з R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>.

Аналогично получают: IIa, т. пл. 120°; IIв, т. пл. 88°; 2,4-диметоксинитростирол, т. пл. 108°, и 2,4-диметоксифенилизопропил- (XIII), т. пл. 83°. К взвесю 9 г XIII в 150 мл эфира приливают по каплям 9 г XIII в 150 мл эфира, размешивают 1 час и выделяют, как обычно, XI, выход 4,5 г, т. кип. 147/4 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,512, хлоридрат (XГ), т. пл. 147° (из сп.-эф.). Аналогично получают (указаны в-во и т. кип. в °C/мм): Ia, 160/10, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,524; Ib, 148/3; Iv, 136—138/5, и X, 143/3, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,344. 40 г XII, 32 мл (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>O и 24 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COONa нагревают 48 час. при 145°, добавляют небольшой избыток 4 н. NaOH, кипятят, подкисляют HCl и отделяют 2,3-диметокси-α-метилкоричную к-ту, выход 41 г, т. пл. 113° (из сп.), которую восстанавливают амальгамой Na в V, т. пл. 57° (из петр. эф.). К р-ру NaOCl (из 12 г NaOH) приливают при 0° 7,5 г IV (т. пл. 85°) в 30 мл диоксана, размешивают 1 час при 0°, добавляют при 50° 25 г КОН, нагревают 1 час при 70°, продукт извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, вымывают 1 н. HCl, р-р подкисляют и извлекают эфиром III, выход 1,5 г, т. кип. 125/1 мм, XГ, т. пл. 154° (из сп.-эф.). Ацилируют Ia—в, X или XI и получают (указаны в-во и т. пл. в °C)

формильные производные Ia, 70; Ib, 78; ацильные производные Ia, 99—100; Ib, 111—112; XI, 96; бензоильные производные Ia, 86; Ib, 155—156; Iv, 86; III, 70; X, 115; XI, 132; или фенилацетильные производные Ia, 105; Ib, 137; Iv, 112; III, 81; X, 134; XI, 120. 0,95 г формильных производных Ia в 9 мл толуола и 4 мл POCl<sub>3</sub> кипятят 2 часа, выливают на лед и выделяют VIa, пикрат, т. пл. 160°; также получают (указаны в-во и т. пл. его пикрата в °C): VIб, 189; VIв, 195; VIг, 165; VIд, 203; VIе, 186; VIж, 181; VIз, 152; VIIa, 185; VIIб, 234; VIIв, 162; VIIг, 172; VIIд, 182; VIIе, 146; VIIж, 149; VIIз, 149. 0,3 г VIд—з или VIIд—з и 0,1 г 5%-ного Pd/C в 50 мл декалина нагревают 7 час. при 180—190° в атмосфере CO<sub>2</sub> и выделяют (здесь и далее указаны в-во, его т. пл. в °C и т. пл. в °C его пикрата): VIIIд, 77, 243 (разл.); VIIIе, 70, 230; VIIIж, 118, 178; VIIIз, 114, 176; IXд, 85, 241; IXе, —, 184; IXж, 85, 180; IXз, 134, 162. Аналогично, но при 210—240°, получают VIIIб, 54, 237; VIIIв, 124, 202; VIIIг, 89, 215; IXб, 93, 245; IXв, 112, 168; IXг, —, 208; для получения VIIa, 58, 210 (разл.), и IXa, 40, 211, дегидрируют VIa и VIIa над Pd-чернью при 200°. Приведены <sup>макс</sup> все VIII и IX. Часть II см. РЖХим, 1957, 910. Л. Щукина

60982. Попытка синтеза эметина из соединений Рейссера. Попп, Мак-Юэн (Approaches to the synthesis of emetine from Reissert compounds. Popp Frank D., McEwen William E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 80, № 5, 1181—1186 (англ.)

Синтезированы 2-метил-5-этил(I) и 3-этил-(II)-пиридинальдегиды-4 и исследованы их р-ции с 1-циан-2-анизоил-6,7-диметокси-1,2-дигидроизохинолином (III), а также продукты конденсации диэтилацеталей I (IV), II (V) и пиридинальдегида-4 (VI) с 3,4-диметоксифенилэтилбромидом (VII). Для получения I 1-окис-2-метил-4-нитро-5-этилпиридина действием PBr<sub>3</sub> (см. РЖХим, 1957, 4534) превращена в 2-метил-4-бром-5-этилпиридин (VIII), выход 53%, т. кип. 55—57°/0,9 мм, конденсированный по Гриньяру с ортомуравьиным эфиром (IX) в IV. II синтезирован окислением 3-этил-4-метилпиридина в его N-окис, т. кип. 142—149°/3 мм [пикрат (ПК), т. пл. 141,5—142,5° (из сп.)], превращенную кипячением (4 часа) с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O в ацетат 3-этил-4-оксиметилпиридина (X), выход 64%, т. кип. 108—115°/2,5 мм [ПК, т. пл. 137—138° (из сп.)], окисленный в II. При конденсации Li-производного III с I получен (2-метил-5-этилпиридил-4)-(6,7-диметоксизохинолил-1)-карбинол (XI); Li-производные III и II дают анизат (XII) (3-этилпиридил-4)-(6,7-диметоксизохинолил-1)-карбинола (XIII) и 1-циан-6,7-диметоксизохинолин (XIV), синтезированный иначе нагреванием (3 часа, 100°) 1-циан-2-бензоил-6,7-диметокси-1,2-дигидроизохинолина с SOCl<sub>2</sub>. XII гидролизован горячим водно-спирт. р-ром КОН в анисовую к-ту и XIII, т. пл. 168—169° (из сп.), окисленный Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в 80%-ной CH<sub>3</sub>COOH при 20° в (3-этилпиридил-4)-(6,7-диметоксизохинолил-1)-кетон, выход 88%, т. пл. 152—153° (из лигр.). При конденсации IV—VI с 1 экв VII (20 мин. при 100°, затем 16 час. при 20°) образуется бром-3,4-диметоксифенилаты IV, т. пл. 150,5—152° (из сп.-эф.); V (XV), т. пл. 140—141° (из сп.-эф.) и VI (XVI), т. пл. 79—81,5° (из сп.-эф.); аналогично получен бромфенилэтил VI (XVII), т. пл. 65,5—66,5° (из сп.-эф.). XVI и XVII превращены в ПК, т. пл. 115,2—116° (из сп.) и 104,6—105,6° (из сп.) соответственно. XV—XVII окислены щел. р-ром K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>4</sub> (XVIII) в 3-этил-4-диэтоксиметил-(XIX) и 4-диэтоксиметил-(XX)-1-(3,4-диметоксифенил)-пиридоны-2 и 4-диэтоксиметил-1-фенотилпиридон-2 (XXI). К 1,5 г атома Mg в 75 мл эфира приливают 5 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, затем при слабом кипении добавляют 0,542 моля VIII и 0,9 моля C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br в 0,3 л эфира, кипятят 2 часа, отгоняют эфир, последовательно приливают 375 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и 1,5 моля IX, кипятят 2 часа,

оставляют на 15 час. при 20°, смесь гидролизуют р-ром  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и выделяют IV, выход 37%, т. кип. 109—114°/3 мм [PK, т. пл. 139—140° (из сп.)], который гидролизуют 10%-ной  $\text{HCl}$  в атмосфере  $\text{N}_2$  в I, выход 87%, т. кип. 64—68°/1 мм; оксим, т. пл. 143—144° (из сп.). 0,25 моля X, 25 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 115 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают 4 часа при 100°, добавляют 21 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ , нагревают 4 часа, через 36 час. р-р концентрируют, приливают 125 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , нагревают 5,5 часа при 100°, концентрируют, остаток кипятят 2 часа с 175 мл 6 н.  $\text{HCl}$ , концентрируют, нейтрализуют р-ром  $\text{NaOH}$  и извлекают эфиром II, выход 30%, т. кип. 71—75°/2,5 мм; оксим, т. пл. 146,5—148,5° (из сп.). 0,47 мл пиридинальдегида-4 и 185 мл спирт. р-ра  $\text{HCl}$  оставляют на 90 час. при 20°, приливают 450 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , отгоняют воду и спирт, остаток подщелачивают р-ром  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и извлекают эфиром VI, выход 44%, т. кип. 99—100°/6 мм. К р-ру 0,038 моля III в смеси 70 мл диоксана и 60 мл эфира постепенно приливают в атмосфере  $\text{N}_2$  при -25° эфирный р-р  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  (из 0,038 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ), добавляют 0,038 моля I, размешивают 1 час при -20°, затем 15 час. при 20°, продукт извлекают 1 н.  $\text{HCl}$ , кислый р-р подщелачивают, извлекают эфиром, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в спирте, кипятят 1,5 часа с 4,5 г  $\text{KOH}$  в 30 мл воды, отгоняют спирт и извлекают эфиром XI, выход 31%, т. пл. 174—175° (из сп.). Аналогично получают XII, выход 29%, т. пл. 248,2—248,7° (из сп.), XIII и XIV, выход 4%, т. пл. 198,4—199° (из сп.). К 6 ммольм XV—XVII в 15 мл воды приливают 0,027 моля XVIII в 25 мл воды, оставляют на 12 час., добавляют 25 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 0,1 моля  $\text{NaOH}$  в 40 мл воды, размешивают 1 час и выделяют XIX; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 268—269°; XX; ДНФГ, т. пл. 270—270,8°, и XXI, т. пл. 84—84,5° (из лигр.).

Д. Витковский

60983. Поведение  $\alpha$ -алкилциклогексанонов в реакциях Пфитцингера и Тидтке. Бюу Хой, Лок, Сьённ (Sur le comportement des  $\alpha$ -alcoylcyclohexanones dans les réactions de Pfitzinger et de Tiedtke. Buu-Hoi N. P., Loc T. B., Xuong Dat N.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 174—177 (франц.).

Исследована зависимость между строением алкили арилзамещ. цикланонов и их способностью реагировать с изатинном по Пфитцингеру и антралиновой к-той по Тидтке. Показано, что величина заместителя в положении 2 цикланона сильно влияет на выход циклохвойной к-ты в р-ции Пфитцингера (далее перечисляются исходный цикланон и выход образующейся циклохвойной к-ты в %): циклогексанон (I), > 85; 4-метилциклогексанон, > 85; 3-метилциклогексанон (II), 80; 2-метилциклогексанон, 60; 2-этилциклогексанон (III), < 1; 2-пропилциклогексанон (IV), 0; 2-изопропилциклогексанон, 0; 2-н-бутилциклогексанон (V), 0; 2-н-амилциклогексанон (VI), 0; 2-н-гексилциклогексанон (VII), 0; 2-н-гептилциклогексанон (VIII), 0; 2-н-октилциклогексанон (IX), 0; 2-фенилциклогексанон, 0; 4-фенилциклогексанон, 85; циклопентанон, > 85; 2-этилциклопентанон (X), ~1. Алкилциклоаноны вводились также в р-цию Тидтке (перечисляются алкилциклоанон, название продукта р-ции, выход в %, т. пл. в °C): I, 1,2,3,4-тетрагидроакридон-9, 50—60, —; III, 4-этил-1,2,3,4-тетрагидроакридон-9, 80, 266 (из сп.-бэл.); IV, 4-пропил-1,2,3,4-тетрагидроакридон-9, 78—80, 271 (из сп.-бэл.); V, 4-бутил-1,2,3,4-тетрагидроакридон-9, 77, 256 (из сп.-бэл.); VI, 4-амил-1,2,3,4-тетрагидроакридон-9, 78, 239 (из сп.-бэл.); VII, 4-гексил-1,2,3,4-тетрагидроакридон-9, 78, 218 (из сп.); IX, 4-октил-1,2,3,4-тетрагидроакридон-9, 78, 213 (из сп.); X, 2,3-(5'-этилциклопентено-1',2')-хинолон-4, —, 275 (из сп.) выход 2,8 г из 3,3 г X. Из II получена по Пфитцингеру 3-метил-1,2,3,4-тетрагидроакридинкарбоновая-9 к-та, т. пл. 315° (без примеси изомеров), которая при декарбоксилиро-

вании образует 3-метил-1,2,3,4-тетрагидроакридин, т. пл. 79° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 185—186° (разл.) (из сп.). V—IX получены алкилированием I соответствующими алкилбромидами в присутствии  $\text{NaNH}_2$  в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ . Перечисляются алкилциклогексанон, т. кип. в °C/мм,  $n_D$  (т-ра в °C): V, 107/15, 1,4570 (24); VI, 116/15, —; VII, 141/18, 1,4670 (20,5); VIII, 152/15, 1,4665 (23); IX, 158—159/15, 1,4701 (23).

60984. Синтетические амебоциды. II. 7-диалкиламинобенз-[с]-акридин и другие 7-аминобенз-[с]-акридины. Элслагер, Мур, Шорт, Саллан, Тендик (Synthetic amebicides. II. 7-dialkylaminoalkylaminobenz [c] acridines and other 7-aminobenz [c] acridines. Elslager Edward F., Moore Alexander M., Short Franklin W., Sullivan Marie Jo, Tendick Frank H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4699—4703 (англ.).

Для изучения амебоцидной активности синтезирован ряд N-замещ. 7-аминобенз-[с]-акридинов общей ф-лы  $\text{RNHR'}$ , где R = бенз-[с]-акридинил-7 (I) или 10-хлорбенз-[с]-акридинил-7 (II). I и II получены циклизацией N-замещ. амидов N-1-нафтилантралиновой к-ты (III к-та) и 4-хлор-III (IV) или конденсацией 7-хлорбенз-[с]-акридина (V) и 7,10-дихлорбенз-[с]-акридина (VI) с аминами. 0,75 моля фталимида K и 1,5 моля 1,6-дибромгексана размешивают 18 час. при -20° в 1,5 л  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ; получают N-(6-бромгексил)-фталимид (VII), выход 52%, т. пл. 120° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 0,39 моля VII кипятят в ксилоле с 2 молями пиперидина; получают 1-(6-аминогексил)-пиперидин, выход 27%, т. кип. 84—87°/0,6 мм. Аналогично получен 1-(4-аминобутил)-пиперидин, выход 63%, т. кип. 55°/0,5 мм. 4 моля K-соли 2-хлорбензойной к-ты кипятят 24 часа с 4 молями 1-нафтиламина (VIII) и 4 г Si-порошка в 7 л 3-метил-1-бутанола. Выход III 59%. Аналогично из VIII и K-соли 2,4-дихлорбензойной к-ты (по 1 молю, кипячение, 8 час.) получают 39% IV, т. пл. 238—240° (из сп.-ацетона). 0,1 моля III кипятят 20 мин. с 0,11 моля  $\text{PCl}_5$  в 500 мл петр. эфира. Выход хлоранидрида III (IX) 63%, т. пл. 112—114° (из петр. эф.). III с  $\text{POCl}_3$  превращен в V, выход 73%, т. пл. 144—145° IV превращен в VI с выходом 85%, т. пл. 200—201°. При нагревании (2 часа ~100°) 10 г V с 40 г фенола получают хлоридрат 7-феноксibenз-[с]-акридина, выход 95%, т. пл. 194—195°, выход 35%. 0,03—0,4 моля V (или VI) нагревают 15 мин. при 100° с 24—80 г фенола, прибавляют 0,035—0,425 моля амина, нагревают 2—3 часа при 100°, обрабатывают щелочью и извлекают эфиром или  $\text{CHCl}_3$ ; получают основание или (при обработке сухой вытяжки р-ром соответствующей к-ты в эфире) соли следующих I (указаны R', выход в %, т. пл. в °C):  $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_5$  дихлоридрат с  $1\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ , 73, 255—256 (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ );  $(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2)_5$  дихлоридрат, 43, 230—240 (из сп.-эф.); 5-этил-2-метилпиперидил-1, дихлоридрат с 2  $\text{H}_2\text{O}$ , 31, 150 (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -этилацетата);  $(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2)_5$  дихлоридрат, 59, 245—250 (из сп.-ацетона);  $(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ , 70, 111—113 (из абс. сп.);  $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , дисалицилат, 63, 180 (из сп.-эф.);  $(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ , дисалицилат, 74, 230 (разл.);  $(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  соль с 2 молекулами 3-оксинафталинкарбоновой-2 к-ты, полугидрат, 40, —; и следующих II (указаны R', выход в %, т. пл. в °C):  $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_5$ , 61, 131—133 (из сп.);  $(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2)_5$  дихлоридрат, 25, 255 (не разб.  $\text{HCl}$ );  $(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_2)_5$  дихлоридрат с 2  $\text{H}_2\text{O}$ , 63, —. Смесь 0,05—0,19 моля V (или VI) и 75—150 мл амина нагревают при 100—140° 4—24 часа; получают (приведены R', выход в %, т. пл. в °C) II:  $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , 33, 105—106 (из сп.);  $(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ , 78, 181—182; и I:  $(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ , 53, 149—151 (из этилацетата). Смесь 0,068 моля VI и 50 мл амина нагревают 3 часа при 130°, получают дихлоридраты II (приведены R', вы-

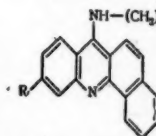


ход в %, т. пл. в °C):  $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , 56, 260 (разл.; из спирт. р-ра HCl);  $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  с 2,25  $\text{H}_2\text{O}$ , 15, 270 (из разб. HCl). 0,045–0,063 моля IX с 0,049–0,068 моля амина кипятят в 200–350 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  30 мин., прибавляют 4 экв  $\text{POCl}_3$  и кипятят 7 час.; получают дихлоргидраты I (приведены R', выход в %, т. пл. в °C):  $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ , 41, 213 (разл.; из сп.-аcetона);  $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  с 0,5  $\text{H}_2\text{O}$ , 71, 208–210 (из сп.-эф.-аcetона). При смешении водн. р-ров 0,002 моля дихлоргидрата моногидрата I  $[\text{R}' = (\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_2)_5]$  (X основание) и 0,002 моля динатриевой соли 4,4'-метилена-бис-(3-окси-2-нафтойной к-ты) (XI к-та) получают моногидрат соли X с 2 молекулами XI, выход 78%, т. пл. 255–260°. Смесь 0,042–0,2 моля амина, 40–80 г фенола и 0,038–0,15 моля V нагревают 2–3 часа при 100–155°; получают следующие I (указаны R', выход в %, т. пл. в °C):  $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , хлоргидрат, 83, 243–245 (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -аcetона);  $\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{OH}$ , хлоргидрат с 1,25  $\text{H}_2\text{O}$ , 49 205–210 (из сп.-этилацетата);  $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ , 63, 68 (из петр. эф.);  $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , 56, 76 (из петр. эф. или водн. сп.);  $(\text{CH}_2)_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ , салицилат, 51, 146–147 (из абс. сп.). Взаимодействием дихлоргидрата X с 2 экв Na-соли 8-окси-7-йод-5-хинолинсульфокислоты (XII к-та) или K-соли бензилпенициллина (XIII к-та) получены соответственно соль X с 2 молекулами XII, выход 40%, т. пл. 176–178° (разл.), и соль X с 2 молекулами XIII, выход 49%, т. пл. 85–105° (разл.). Некоторые I и II обладают заметным амебоцидным действием. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 30624. Л. Яхонтов

60985. Синтетические амебоциды. III. 7-(3-октил-аминопропиламино)-бенз-[с]-акридин (РАА 2056) и родственные 7-(алкил- и аракыламиноалкиламино)-бенз-[с]-акридины. Шорт, Эслегер, Мур, Салливан, Тендик (Synthetic amebicides. III. 7-(3-oxystyraminopropylamino)-benz [c] acridine (РАА—2056) and related 7-(alkyl- and aralkylaminoalkylamino)-benz [c] acridines. Short Franklin W., Elslager Edward F., Moore Alexander M., Sullivan Marie Jo, Tendick Frank H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 223–228 (англ.). Конденсацией 7-хлорбенз-[с]-акридина (I) с диаминами  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NHR}$  р-цией аминов  $\text{NH}_2\text{R}$  с 7-(γ-бром- (IIa) или 7-(γ-хлор- (IIб)-пропиламино)-бенз-[с]-акридинами или циклизацией N-(алкиламиноалкил)-2-(1-нафтиламино)-бензамидов действием  $\text{POCl}_3$  синтезированы амебоцидные 7-алкил- или 7-аралкиламино-алкиламинобенз-[с]-акридины (IIIa–y), (IVa, б) и (V). При попытке конденсации хлоргидрата (XГ) 10-хлор-7-(2-хлорэтиламино)-бенз-[с]-акридина (VI) с гексиламином (VII) в избытке VII получен 10-хлор-7-гексиламинобенз-[с]-акридин, выход 77%, т. пл. 90–92° (из *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), синтезированный также конденсацией 7,10-дихлорбенз-[с]-акридина и VII или кипячением 16 час. гидрата дихлоргидрата (ДХГ) 10-хлор-7-[5-(N-пиперидино)-пентиламино]-бенз-[с]-акридина с избытком VII. Получены не имеющие определенных т-р плавления соли IIIм с 2 молями 8-окси-7-йод-5-хинолинсульфокислоты и 1 молекул пенициллина G; соль IIIм с 2 молями пенициллина G образует гидрат, т. пл. 75° (разл.). IIIг, д ацетиламинобенз (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O при 20° и полученные ацетаты превращены в соли с 3-окси-β-нафтойной к-той, т. пл. 91–92° и 99–100° соответственно. Исходные диамины синтезированы алкилированием 1,3-диаминопропана RCl или RBг. Этим путем получены основания  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NHR}$ , где в скобках указаны выход в %, т. кип. в °C мм. рт.ст. D): R = CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (54, 64–68/0,9, 1,4487); R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (34, 110–115/1,5, 1,5268); R = CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (22, 72–77/0,7, 1,4488); R = CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (73, 75–80/0,6, 1,4518); R = CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (51, 90–95/2, 1,4506); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (57, 120–126/1,5, 1,5213)

и соли  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NHR} \cdot 2\text{HCl}$ , где (указаны выход в % и т. пл. в °C) R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (79, 290–292, разл.); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (86, 293–295, разл.) и R = (CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CH<sub>3</sub> (70, 275–278). Сходным путем синтезирован ДХГ N-октил-1,5-диаминопентана, т. пл. 295° (разл.; из *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). Для получения N-гептил-1,3-диаминопропана (45, 110–120/7,5–8, 1,4512) 0,5 моля акрилонитрила постепенно добавляют при  $t_{\text{ре}} < 30^\circ$  к 0,75 моля VII, размешивают 5 час. при 20°, затем нагревают 3 часа при 100° и перегоняют 3-гептил-аминопропионитрил (93, 95–98/1, 1,4440), который гидрируют над скелетным Ni в насыщ. NH<sub>3</sub> спирте при 147° и 100–110 ат. Смесь 0,042–0,2 моля диамина, 40–70 г фенола и 0,038–0,12 моля I нагревают 2 часа при 100–140°, выливают в смесь 125–0,5 л аcetона и 5–25 мл конц. HCl и через 20–48 час. отделяют ДХГ (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C): IIIб, 68, 261–264 (1,25 гидрат; из аcetона-сп.); IIIв, 63, 277–278 (0,25 гидрат; из CH<sub>3</sub>OH-этилацетата (VIII)); IIIг, 79, 283–284 (моногидрат; из подкисленной HCl воды); IIIд, 54, 281–282 (2,5 гидрат; из воды); IIIе, 56, 169–171 (дигидрат; из воды); IIIж, 74, 273–275 (моногидрат; из CH<sub>3</sub>OH-VIII); IIIа, 45, 272–274 (2,5 гидрат; из CH<sub>3</sub>OH-VIII); IIIи, 44, 165–171 (дигидрат; из воды); IIIк, 51, 235–240 (2,5 гидрат; из воды); IIIл, 40, 188–190 (2,5 гидрат; из CH<sub>3</sub>OH-VIII); IIIм, 65, 254–255 (моногидрат; из воды); IIIн, 44, 260–262 (дигидрат; из воды); IIIо, 60, 259–261 (дигидрат; из CH<sub>3</sub>OH-VIII); IIIп, 58, 264–266 (2,5 гидрат; из CH<sub>3</sub>OH-VIII); IIIр, 66, 260–262 (тригидрат; из CH<sub>3</sub>OH-VIII); IIIс, 63, 251–254 (2,5 гидрат; из CH<sub>3</sub>OH-VIII); IIIт, 72, 220–222 (дигидрат; из CH<sub>3</sub>OH-VIII); IIIу, 56, 239–241 (дигидрат; из CH<sub>3</sub>OH-VIII). Аналогично из I и 3-(3-аминопропил)-2,3-диметилпиперидина получают 7-[3-(2,3-диметил-3-пиперидил)-пропиламино]-бенз-[с]-акридин, 50, 60–65, а из 7-(5-хлорпентиламино)-бенз-[с]-акридина и NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> получают V, 56, 225 (1,5 гидрат; из CH<sub>3</sub>OH-VIII). 0,079–0,358 моля I, 0,075–0,3 моля диамина и 60–160 г фенола нагревают 3–4 часа при 100°, вливают в смесь аcetона и спирт. р-ра HCl и выделяют IIIа, 90, 230 (1,25 гидрат; из аcetона-сп.); аналогично получают IVб, 173, 280 (дигидрат; из аcetона-сп.). К взвеси 0,135 моля 4-хлор-N-(α-нафтил)-антравиоловой к-ты (IX) в 350 мл петр. эфира постепенно добавляют при слабом нагревании 0,148 моля PCl<sub>5</sub>, кипятят 40 мин., отделяют осадок, кипятят его с петр. эфиром, растворяют в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, р-р разбавляют петр. эфиром, фильтруют и выделяют хлорангидрид IX (X), выход 82%, т. пл. 145° (разл.; из бэл.-петр. эф.). Р-р 19 ммоль X в 0,1 л C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> постепенно приливают к горячему р-ру 0,04 моля N-гексил-1,3-диаминопропана в 0,1 л C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, кипятят 11 час., продукт выливают в ледяную воду, отгоняют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, р-р подщелачивают NH<sub>3</sub> и извлекают CHCl<sub>3</sub> ДХГ 2,5 гидрата IVа, выход 54%, т. пл. 281–282° (из аcetона-сп.).

III n = 3, R = H, a R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, б R' = —CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, в R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, г R' = —(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, д R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, е R' = CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, ж R' = —CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, з R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, и R' = CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, к R' = CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, л R' = CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, м R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, н R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, о R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, п R' = —(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, р R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, с R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, т R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, у R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (1, 2, 3, 4, 4а, 9, 10, 10а-октагидро-7-изопропил-1,4а-диметил-1-фенантриметил); IV n = 3, R = Cl, а R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, б R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>; V n = 5, R = H, R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>.



81 ммоль 10-хлор-7-(β-оксиэтиламино)-бенз-[с]-акридина и 0,1 л SOCl<sub>2</sub> кипятят 1 час и выделяют XГ VI, выход 66%, т. пл. 260–262° (из сп.); аналогично получают XГ 7-(2-хлорэтиламино)-бенз-[с]-акридина, выход

91%, т. пл. > 300°, и IIб, выход 87%, т. пл. 228—230° (из сп.). Смесь 0,28 моля 7-(γ-оксипропиламино)-бенз[с]-акридина, 90 мл HBr (*d* 1,48) и 30 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*d* 1,84) кипятят, выливают в воду, подщелачивают NH<sub>3</sub> и отделяют IIа, т. пл. 200—202° (из CH<sub>3</sub>OH). Л. Шуккина

60986. Пятичленные фармакологически действующие гетероциклы. Теста, Этторе (Fünfgliedrige, pharmakologisch wirksame Heterocyclus. Testa E., Ettorre R.), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 11, 532—536 (нем.)

Синтезированы производные гидантоина, оксазолидина и тиазолидина  $RR'C-Y-C(=X)N(C_4H_9-n)CO(I)$

путем бутилирования незамещенных при азоте I. Некоторые I обладают антиэпилепт. действием. К смеси 0,05 моля 5,5-дифенилгидантоина, 5 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 100 мл безводн. ацетона медленно прибавляют 0,065 моля *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br, кипятят 6 час., фильтруют р-р горячим и упаривают, получают 7,8 г I (Y = NH, X = O, R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), т. пл. 135—137° (из сп.-воды, 2:1). Аналогично получены следующие I (перечисляются Y, X, R, R', т. пл. в °C): NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H, 90—92; NH, S, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 153—154 (очищен перегонкой); O, O, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, т. кип. 93°/1 мм, —; O, O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 86—87; S, O, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, т. кип. 95—96°/1 мм, —; S, O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 62—63, т. кип. 212—214°/1 мм. Б. Дубинин

60987. 1-этил-2-метил-5-нитробензимидазол. Фостер (1-Ethyl-2-methyl-5-nitrobenzimidazole. Foster R.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4687—4688 (англ.)

Независимым синтезом показано, что описанное ранее (см. РЖХим, 1958, 1319) в-во с т. пл. 176° действительно является 1-этил-2-метил-5-нитробензимидазолом (I). Из I получен 1-этил-2-метил-5-метиламинобензимидазол (II) для исследования в качестве возможного антагониста 5-окситриптамина. К 100 мл 30%-ного спирта C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> и 2 г безводн. CuCl<sub>2</sub> медленно прибавляют 76 г 1-хлор-2,4-динитробензола и отделяют N-этил-2,4-динитроанилин, выход 91%, т. пл. 113,5°, который восстанавливают (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N (Brady и др., J. Chem. Soc., 1929, 2264) в N-этил-4-нитро-*o*-фенилендиамин, выход 50%, т. пл. 140°. 12 г диамина и 30 мл CH<sub>3</sub>COOH в 180 мл 4 н. HCl кипятят 8 час. и избытком NH<sub>4</sub>OH выделяют I, выход 92%, т. пл. 176°. I гидрируют в спирте над скелетным Ni (~20°, 1 час, 7 ат), выход амина 95% (масло); пикрат, т. разл. ~210° (из 30%-ного CH<sub>3</sub>OH). 10 г амина, 100 мл 98—100%-ной HCOOH и 200 мл толуола перегоняют (~100°, 6 час.), отгоняют 280 мл жидкости, остаток упаривают в вакууме, NaHCO<sub>3</sub> и CHCl<sub>3</sub> выделяют 1-этил-5-формамидо-2-метилбензимидазол, выход 60%, т. пл. 217° (из CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), который восстанавливают LiAlH<sub>4</sub> в эфире и получают III, выход 60%, т. пл. 134,5 (из этилацетата). Б. Дубинин

60988. О химии ванилина и его производных. Х. Амидины, имидазолины и производные тетрагидропиримидиндиона с гваяциловой группировкой. XI. Основные эфиры ванилина и их производные. Крацль, Мейсерт (Zur Chemie des Vanillins und seiner Derivate. Über Amidine, Imidazoline und Tetrahydropyrimidindionderivate mit Guajacylgruppierung. X. Mitteilung. Über basische Äther des Vanillins und seiner Derivate. XI. Mitteilung. Kratzl K., Meisert E.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 6, 1056—1063; 1064—1068 (нем.)

X. Из ванилонитрила RCN (I, здесь и далее R = 3-метокси-4-оксифенил) получен иминоэфир RC(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) = NH·HCl (II) и затем амидин RC(NH<sub>2</sub>) = NH·HCl (III), которые с этилендиаминном (IV) образуют замещ. имидазолин RC = NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH (V)

[в случае I применяют *n*-толуолсульфонат IV (IVa)]. Конденсацией III с R'R''C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (VIa R' = R'' =

= H; б R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R'' = H; в R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; г R' = R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) получены тетрагидропиримидиндионы RC = NCOC(R'R'')CONH (VIIa—г) соответственно.

Очистка VII сопряжена с большими потерями. Из хлоргидрата иминоэфира гомованилиновой к-ты (VIII) и IV синтезирован гомолог V 2-(3-метокси-4-оксифенил)-имидазолин (IX). Дибромалканы Br(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Br (Xa *n* = 1, б *n* = 2, в *n* = 3, г *n* = 4, д *n* = 5, е *n* = 6) при р-ции с I образуют бис-(4-циан-2-метокси-фенокси)-ω,ω'-алканы (XIa—е) соответственно, которые конденсируются с 2 молями IVa с образованием (бис-1-(4-имидазолинил-2)-2-метоксифенокси)-ω,ω'-алканов (XIIa—е). 30 г I, 65 мл абс. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и 30 мл абс. спирта насыщают при 0° сухим HCl, выдерживают (0°, 12 час.), добавляют 100 мл абс. эфира и получают II, выход 72%, т. пл. 149° (разл.). Из 29 г II в 50 мл абс. спирта и спирт. р-ра NH<sub>3</sub> (20°, 48 час.) выделяют III, выход 65—70%, т. пл. 271—272° (разл.; из 6%-ной HCl). 3,9 г I и 5,75 г IVa нагревают (200—240°, 90 мин.), растворяют в 50 мл воды, извлекают эфиром избыток I и конц. NH<sub>4</sub>OH осаждают V, выход 42%, т. пл. 245—250°; хлоргидрат, т. пл. 225—226° (из 6%-ной HCl); пикрат, т. пл. 247—248°. 5,3 г II и 4,15 г IV в 100 мл абс. спирта (кипение 6 час.) дают V, выход 65%. Из 5 г III и 1,7 г IV в 100 мл абс. спирта (кипение 20 час.) выход V 62%. 8,2 г ацетилгомованилонитрила в 10 мл CH<sub>3</sub>OH и 100 мл 4%-ного NaOH при 60° дают после подкисления гомованилонитрил, выход 50—57%, т. кип. 135—145°/2 мм, из которого аналогично III (эфир вместо C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) получают VIII, выход 85%, т. пл. 123—124° (разл.). К 2,52 г IV в 50 мл абс. спирта медленно прибавляют 9,4 г VIII, кипятят 6 час., упаривают часть р-рителя в вакууме, прибавляют 8%-ной HCl, снова упаривают и получают хлоргидрат IX, выход 75%, т. пл. 170—171° (из сп.-эф.). C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa (из 1,15 г Na и 25 мл абс. спирта), 2,03 г III и 1,7 г VI, нагревают 12 час., упаривают в вакууме, подкисляют разб. HCl и получают 0,8 г неочищ. VIIa, т. пл. > 300° (многократно из разб. CH<sub>3</sub>COOH). Аналогично из 2,5 г VIб получают (9 час.) 0,9 г неочищ. VIIб, т. пл. 296—298° (из сп.-CH<sub>3</sub>COOH, 1:1); из 53 г VIв (20°, 14 дней и 60°, 3 часа) получают VIIв, выход 7%, т. пл. 257—261° (из сп.), и из 6,5 г VI (75°, 18 час.) получают VII, выход (неочищ. 15%, т. пл. 220—222,5° (из водн. сп.). Медленно смешивают р-р 0,1 моля I и 0,1 моля KOH в 75 мл спирта с 0,05 моля Xa—е, кипятят 24 часа и после охлаждения отделяют XI [перечисляется в-во, выход в %, т. пл. в °C (из CH<sub>3</sub>COOH)]: а, 19, 236; б, 57 (см. ниже), 267; в, 62, 201—202; г, 55, 173—175; д, 74, 132; е, 61, 189—191. 1 моль XIa—е с 2 молями IVa нагревают 3—4 часа при сильном размешивании (баня из кипящего C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>). Плав растворяют в горячей воде, осветляют углем, к тепл. фильтрату прибавляют равный объем 5 н. NaOH, осадок XII кристаллизуют из 6%-ной HCl и получают дигидрат дихлоргидрата XII (перечисляется в-во выход в %, т. пл. в °C и т. пл. в °C пикрата XII): а, 2, 254, 241; б, 2, 278, 206; в, 11, 247, 158; г, 22, 260, 204; д, 35, 188, 203; е, 40, 264, 210. 15 г ванилина, 10 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 200 мл абс. ацетона и 20 г BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br кипятят 6 час., медленно добавляют 40 г BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br, нагревают еще 18 час., упаривают досуха, обрабатывают смесью вода-CHCl<sub>3</sub>, отфильтровывают (4-CHO-2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (XIII), выход 8% и из CHCl<sub>3</sub>-р-ра выделяют β-бромэтилванилин, выход 55%, т. пл. 66—67° (из воды), который (6,4 г) с 5,7 г ванилина и 5,2 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 100 мл абс. ацетона кипятят 24 часа и выделяют XIII, выход 55%, т. пл. 183° (из изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH); диоксим (в водн. изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, кипение 6 час.), выход 80%, т. пл. 214° (из сп.). Из 5,2 г диокси-ма в 15 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O получают XIб, выход 85%.



XI. Для испытания антигистаминного действия синтезированы простые диэтиламиноэтиловые эфиры ванилина, производных ванилиновой к-ты (XIV) к-та) и родственных в-в общей ф-лы  $4-(C_2H_5)_2NCH_2CH_2O-3-CH_2OC_6H_4R'$  (XV) а  $R' = CHO$ , б  $R' = COOC_2H_5$ , в  $R' = COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ , г  $R' = CN$ , д  $R' =$  имидазол-2-ил, е  $R' = COCH_3$ , ж  $R' = CH=CHCH_3$ , пиперидино-этиловые эфиры  $4-C_5H_{10}NCH_2CH_2O-3-CH_2OC_6H_4R'$  (XVI) а  $R' = CHO$ , б  $R' = COOC_2H_5$  и 4-[(имидазол-2-ил)-(2-метокс)-3-метоксиацетофенон (XVII). XV и XVI получены действием Cl (или Br)  $CH_2CH_2NR'R'$  на соответствующий фенол или с худшим выходом из  $RR'NH$  и соответствующего  $4-BrCH_2CH_2O-3-CH_2OC_6H_4R'$ . Ванилин и  $BrCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$  (по 0,01 моль), 0,02 моля  $K_2CO_3$  в 25 мл ацетона кипятят 12 час., подкисляют HCl, удаляют ацетон, щелочью и эфиром выделяют XVa, выход 68%, т. кип. 115–125°/0,001 мм, пикрат, т. пл. 139°. Аналогично из β-бромэтилпиперидина получают XVIa, выход 60%, т. кип. 160/0,001 мм; пикрат, т. пл. 141°. 11,76 г этилового эфира XIV, 22 г  $BrCH_2CH_2Br$ , 6 г  $K_2CO_3$  и 60 мл ацетона кипятят 24 часа и выделяют 4,85 г 4-β-бромэтилового эфира этилового эфира XIV, т. пл. 72° (из  $CH_3OH$ ). 9,8 г этилового эфира XIV, 6,8 г  $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ , 15 г  $K_2CO_3$ , 0,7 г KJ в 60 мл ацетона (кипячение 18 час.) дают XVб, выход 88,7%, т. кип. 130°/1–2 мм; пикрат, т. пл. 141°. Аналогично из 5 г хлоргидрата N-(β-хлорэтил)-пиперидина получают 1,2 г XVIб, т. кип. 125°/0,001 мм; пикрат, т. пл. 135°. 8,4 г XIV, 14 г  $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ , 14 г  $K_2CO_3$ , 0,5 г KJ в 120 мл ацетона (кипячение 30 час.) получают XVв, выход 67%, т. кип. 175°/0,01 мм; пикрат, т. пл. 150°. 10 г I, 21 мл  $BrCH_2CH_2Br$  и 20 г  $K_2CO_3$  в 60 мл ацетона кипятят 17 час., отгоняют летучие в-ва, растворяют в  $CHCl_3$  промывают 1 н. NaOH и получают 8,5 г 3-метокси-4-(β-бромэтил)-бензонитрила (XVIII), т. пл. 93° (из водн.  $CH_3OH$ ), из щел. слоя выделяют 4,9 г неизмененного I. XVIII получают также из окиси β-бромэтилового эфира ванилина (т. пл. 114°) и  $(CH_3CO)_2O$  при нагревании 4 часа, выход 2,3 г (из 6,5 г бромэфира), т. пл. 4,93°. 4,95 г XVIII и 2,82 г  $(C_2H_5)_2NH$  в 15 мл спирта (кипячение 12 час.) дают 2,5 г XVг, т. кип. 130°/0,02 мм; пикрат, т. пл. 150°. В р-р 7,5 г XVг в 50 мл абс. спирта пропускают (0°, 12 час.) сухой HCl и получают хлоргидрат XV [R' = C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)=NH·HCl], выход 91%, т. пл. 90–92°, который кипятят 6 час. с 4,5 г IV в 100 мл абс. спирта, отгоняют спирт, щелочью и эфиром выделяют XVд, выход 71%, т. пл. 78°; хлоргидрат, т. пл. 98–100° (из сп. добавлением эф.); пикрат, т. пл. 164°. Из 8,3 г ацетованилона (XIX) и 8,6 г  $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ ·HCl аналогично XVб получают 3,2 г XVе, т. кип. 145°/0,001 мм; пикрат, т. пл. 139°. 16,6 г XIX, 7,6 г  $ClCH_2CN$ , 13,82 г  $K_2CO_3$  и 0,35 г KJ в 120 мл сухого ацетона (кипячение 24 часа) дают 11,5 г 3-метокси-4-(цианометокси)-ацетофенона, т. пл. 107° (из  $CH_3OH$ -воды, 1:3), который (10 г) в 6 мл абс. спирта и 50 мл  $CHCl_3$  с сухим HCl (0°, несколько дней) образует иминоэфир, выход 11,8 г, т. пл. 104–107° (разл.), переходящий при действии 2,5 г IV в 150 мл абс. спирта (100°, 10 час.) в XVII; хлоргидрат, т. пл. 79,5° (содержит 2,5 моля воды; из  $CH_3COC_2H_5$  сп. 1:1); пикрат XVII, т. пл. 185°.  $C_2H_5ONa$  (из 1,2 г Na в 50 мл абс. спирта), 8,3 г изоваленола, 0,5 г KJ и 6,8 г  $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$  (кипячение 15 час.) дают 7,6 г XVж, т. кип. 190°/10 мм. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 23164. О. Кильдишева

60989. Синтез аналогов тимидина. Гирин, Бинкли (Synthesis of analogs of thymidine. Gearien James E., Binkley Stephen B.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 491–492 (англ.).

Действием KCNO и HCl на этиловые эфиры R-N-β-аланинов [Ia–в; всюду а R =  $CH_3$ , б R =  $CH_2C_6H_5$ , в R =  $CH(CH_3)_2$ ] синтезированы 1-R-дигидроурацилы

(IIa–в). IIa, б бромированы 1 молю  $Br_2$  в кипящей  $CH_3COOH$  в 1-метил-(IIa) [выход 59%, т. пл. 132–135° (из сп.)] и 1-бензил-(IIб) [выход 51%, т. пл. 150–152° (из сп.)]-5-бромгидроурацилы; IIв в тех же условиях дает смесь бромпроизводных, но при бромировании 2 молями  $Br_2$  превращается в 1-бензил-5,5-дибромгидроурацил (IV), выход 51%, т. пл. 157–159° (из сп.); IIв также дает 5,5-дибромпроизводное (V), т. пл. 129–132° (из сп.). IIa, б, IV и V дегидробромированы кипячением 1 час с избытком диметилформамида в предпологаемые антимаболиты [указаны выходы в % и т. пл. в °C (из сп.): 1-метил-(96, 232–233) и 1-бензил-(78, 171–172)-урацилы, или 1-бензил-(78, 203–205) и 1-изопропил-(70, 202–204)-5-бромурасилы. К холодному р-ру 0,6 моля изопропиламина в 0,1 л абс. спирта приливают по каплям 0,3 моля этилакрилата, смесь перегоняют и получают IIв, выход 85%, т. кип. 91–92°/20 мм. К холодному р-ру 0,3 моля KCNO в 30 мл воды приливают по каплям 0,23 моля Ia в 30 мл воды и 23,5 мл HCl, смесь оставляют на 12 час. отгоняют воду, остаток нагревают 1 час при 100–110°/25 мм и извлекают кипящим спиртом IIa, выход 50%, т. пл. 173–174° (из сп.). Аналогично получают IIб, выход 67%, т. пл. 125–127° (из *изо*- $C_3H_7OH$ ), и IIв, выход 61%, т. пл. 140–141° (из воды).

Л. Шукина

60990. Полиазанафталины. Часть VI. Некоторые производные 4,10-дигидро-4-кето-1,10-дизазанафталинов. Окс, Райдон (Polyazaphthalenes. Part VI. Some derivatives of 4:10-dihydro-4-oxo-1:10-diazaphthalene. Oakes V., Rydon H. N.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 209–211 (англ.).

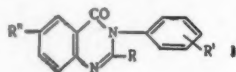
Улучшены синтезы 2-хлор-(I) и 2,3-дихлор-(II)-4,10-дигидро-4-кето-1,10-дизазанафталинов и исследованы их р-ции с нуклеофильными реагентами. При нагревании I с  $N_2H_4$ · $H_2O$  в диоксане (2 часа, 100°) с насыщ. спирт. р-ром  $NH_3$  (16 час., 170°) или при кипячении (4 часа) с  $CH_3ONa$  получены соответственно (здесь и далее в скобках указаны выходы в % и т. пл. в °C): 2-гидразино-(III) [90, 245 (из воды)], 2-амино-[39, 257, т. возг. 160–10–4 мм; пикрат, т. пл. 222° (из сп.)] и 2-метокси-[90, 146 (из петр. эф.)]-4,10-дигидро-4-кето-1,10-дизазанафталины. Кипячением с разб.  $CH_3COOH$  и р-ром  $CuSO_4$  III превращен в 4,10-дигидро-4-кето-1,10-дизазанафталин, выход 6%, т. пл. 129°, т. возг. 140/10–3 мм. II реагирует с спирт. р-ром  $NH_3$  (16 час., 170°), р-ром анилина в 50%-ной  $CH_3COOH$  (5 час., 100°) или фенолом (кипячение 4 часа), образуя 2-амино-(IV) [93, 254 (из сп.)], 2-анилино-[71, 195 (из сп.)] и 2-фенокси-[89, 148 (из сп.)]-3-хлор-4,10-дигидро-4-кето-1,10-дизазанафталины. IV превращен диазаметодом в соответствующее 2-оксисоединение (93, 340, т. возг. 170°/10–4 мм). При кипячении 12 час. I с анилином или *n*-хлоранилином в присутствии их хлоргидратов вместо ожидаемых ариламинопроизводных I получены анилид и *n*-хлоранилид малоновой к-ты соответственно. 4 г 4,10-дигидро-2-окси-4-кето-1,10-дизазанафталина (V) и 60 мл  $POCl_3$  кипятят 5 час. и выделяют I, выход 67%, т. пл. 159°, т. возг. 160/10–3 мм. 10 г V, 30 г  $PCl_5$  и 120 г  $POCl_3$  кипятят 5 час. и получают II, выход 89%, т. пл. 230° (из сп.), т. возг. 170°/10–4 мм. Часть V см. РЖХим, 1958, 43389.

Л. Шукина

60991. Производные хиначолона-4(3) как потенциальные антималярийные вещества. Часть I. Некоторые 2-алкил-3-замещенные фенил-6-алкил- (или галонд)-хиначолоны-4(3). Ба ми, Дхатт (4(3)-quinazoline derivatives as potential antimalarials: Part I. Some 2-alkyl-3-substituted-phenyl-6-alkyl-(or-halo)-4(3)-quinazolones. Bami H. L., Dhatt M. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 12, B558–B562 (англ.).

Конденсацией эквиволярных кол-в 5-замещ. N-аце-

тил- (или пропионил)-антралиновых к-т с замещ. ариламинами получены 2,3,6-тризамещ. хиначолоны-4 (I). Синтезированы аналогичным методом 2-этил-3-(6-метоксифенил)-8-(IIa), 2-метил-3-(*n*-сульфамидофенил)- (IIб) и 2-этил-3-(*n*-сульфамидофенил)- (IIв)-хиначолоны-4. Все I, кроме мало активного I ( $R = C_2H_5$ ,  $R' = OCH_3$ ,  $R'' = CH_3$ ), были неактивны и токсичны против *P. gallinaceum* (на цыплятах). IIa оказался неактивным, но мало токсичным в-вом.



К р-ру 3,5 г *n*-броманилина (III) и 3,9 г 5-метил-*N*-ацетилантралиновой к-ты (IV) в 200 мл сухого толуола по кашлям прибавляют р-р 2,5 мл  $PCl_3$  в 10 мл толуола, кипятят 4 часа, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток обрабатывают при охлаждении 50 мл 20%-ного NaOH и отделяют I ( $R = R'' = CH_3$ ,  $R' = Br$ ), выход 79%, т. пл. 170—171° (из 50%-ного сп. и 60%-ного  $CH_3OH$ ), который получают также при кипячении 3 часа 3,5 г III и 3,9 г IV в 15 мл фенола с последующей отгонкой фенола в вакууме и обработкой остатка 20%-ным NaOH, выход 80%. Аналогично получены следующие I [перечисляются  $R$ ,  $R'$ ,  $R''$ , выход в %, т. пл. в °C (из 60%-ного  $CH_3OH$ ):  $CH_3$ , *n*- $C_2H_5O$ ,  $CH_3$ , 68, 175;  $CH_3$ , *n*- $O_2N$ ,  $CH_3$ , 75, 249—250;  $CH_3$ , *o*,*n*- $Cl_2$ ,  $CH_3$ , 70, 152;  $CH_3$ , *n*- $J$ ,  $CH_3$ , 75, 190;  $C_2H_5$ ,  $H$ ,  $CH_3$ , 63, 152;  $C_2H_5$ , *n*- $CH_3$ ,  $CH_3$ , 86, 179—180;  $C_2H_5$ , *o*- $CH_3O$ ,  $CH_3$ , 80, 178;  $C_2H_5$ , *n*- $CH_3O$ ,  $CH_3$ , 82, 145;  $C_2H_5$ , *o*- $C_2H_5O$ ,  $CH_3$ , 82, 97;  $C_2H_5$ , *n*- $C_2H_5O$ ,  $CH_3$ , 78, 170;  $C_2H_5$ , *n*- $O_2N$ ,  $CH_3$ , 71, 238—240;  $C_2H_5$ , *o*- $ClCH_3$ , 70, 88—90;  $C_2H_5$ , *n*- $Cl$ ,  $CH_3$ , 70, 178;  $C_2H_5$ , *o*,*n*- $Cl_2$ ,  $CH_3$ , 88, 135;  $C_2H_5$ , *n*- $Br$ ,  $CH_3$ , 60, 174;  $C_2H_5$ , *n*- $J$ ,  $CH_3$ , 70, 204;  $CH_3$ , *o*- $CH_3O$ ,  $Cl$ , 76, 147 (из 60%-ного сп.);  $CH_3$ , *n*- $C_2H_5O$ ,  $Cl$ , 73, 149 (то же);  $CH_3$ , *n*- $Cl$ ,  $Cl$ , 81, 152 (то же);  $CH_3$ , *n*- $Br$ ,  $Cl$ , 86, 174 (то же);  $CH_3$ , *n*- $J$ ,  $Cl$ , 75, 204 (то же);  $C_2H_5$ ,  $H$ ,  $Cl$ , 74, 145;  $C_2H_5$ , *n*- $CH_3$ ,  $Cl$ , 71, 191 (из 80%-ного  $CH_3OH$ );  $C_2H_5$ , *o*- $CH_3O$ ,  $Cl$ , 84, 135 (из 70%-ного сп.);  $C_2H_5$ , *n*- $CH_3O$ ,  $Cl$ , 72, 128 (из 70%-ного  $CH_3OH$ );  $C_2H_5$ , *n*- $C_2H_5O$ ,  $Cl$ , 70, 168;  $C_2H_5$ , *o*- $Cl$ ,  $Cl$ , 82, 115 (из 60%-ного сп.);  $C_2H_5$ , *n*- $Cl$ ,  $Cl$ , 78, 185;  $C_2H_5$ , *o*,*n*- $Cl_2$ ,  $Cl$ , 77, 122 (из 50%-ного  $CH_3OH$ );  $C_2H_5$ , *n*- $Br$ ,  $Cl$ , 76, 192 (из 80%-ного  $CH_3OH$ );  $CH_3$ , *o*- $CH_3O$ ,  $Br$ , 87, 176;  $CH_3$ , *o*- $C_2H_5O$ ,  $Br$ , 83, 135;  $CH_3$ , *n*- $C_2H_5O$ ,  $Br$ , 80, 150;  $CH_3$ , *n*- $Cl$ ,  $Br$ , 85, 145;  $CH_3$ , *n*- $Br$ ,  $Br$ , 80, 165;  $CH_3$ , *n*- $J$ ,  $Br$ , 75, 204;  $C_2H_5$ , *n*- $CH_3O$ ,  $Br$ , 72, 154, (из 60%-ного сп.);  $C_2H_5$ , *n*- $Cl$ ,  $Br$ , 62, 171 (из 60%-ного сп.);  $C_2H_5$ , *o*,*n*- $Cl_2$ ,  $Br$ , 80, 134 (то же);  $C_2H_5$ , *n*- $Br$ ,  $Br$ , 73, 177 (то же);  $C_2H_5$ , *n*- $J$ ,  $Br$ , 85, 188 (то же). Аналогично получен IIa, выход 56%, т. пл. 196—198° (из 50%-ного  $CH_3OH$ ). 3,9 г *N*-пропионилантралиновой к-ты и 3,5 сульфаниламида в 10 мл фенола кипятят 4 часа, разбавляют водой, вымораживают 2 часа, декантируют, полутвердый остаток растирают с 10 мл  $CH_3OH$  и получают IIв, выход 52%, т. пл. 235—236° (из разб.  $CH_3OH$ ). Также получают IIб, выход 48%, т. пл. 240°. О. Кальдишева 60992. Синтез пиперазинов. VII. Каталический синтез *S*-алкилпиперазинов. Исигуро, Китакура, Мацумура (Ishiguro Takao, Kitamura Eiichi, Matsumura Masaki), Якутаку дзэсси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 10, 1051—1054 (японск.; рез. англ.).

При нагревании в автоклаве ( $H_2$ , 20—112 атм, 190—200°) над скелетным Ni из  $\alpha$ -аминоспиртов (АС) или этилендиамина (I) с  $\alpha$ -гликолими (ГЛ), а также из *N*-(2-оксипропил)-этилендиамина получают пиперазин (II) и *S*-алкилпиперазины. Указаны исходный АС, кол-во г АС, мл диоксана г Ni, продукт р-ции, выход в %, при нагревании 5 час. (35—42 атм): этаноламин, 61, 120, 5, II, 24, ди-*n*-толуолсульфонат, т. пл. 287—288° (из хлф.);  $CH_3NHCH_2CH_2OH$ , 25, 50, 3, 1,4-диметил-

пиперазин, 25;  $NH_2CH_2CH(CH_3)OH$ , 37,5, 75, 4, 2,5-диметилпиперазин, 78,9 (в смеси 90—95% *транс*- и 10—5% *цис*-изомера). Указаны кол-во г I, ГЛ, кол-во г ГЛ, мл диоксана, г Ni, продукт р-ции, выход при нагревании 5 час. (28 атм): 30, ( $CH_3OH$ )<sub>2</sub>, 31, 65, 4, II, 24,2; 30,  $CH_3CHONCH_2OH$ , 41,7, 120, 4, 2-метилпиперазин (III), 20; 60,  $CH_3CHONCH(OH)CH_3$ , 90, 250, 5, 2,3-диметилпиперазин (IV) 88, 2 (смесь; *транс*-изомер: ди-*n*-толуолсульфонат, т. пл. 205—206° (из  $CH_3OH$  ли сп.), дибензолсульфонат, т. пл. 217—218° (из сп.), динитропропановое, т. пл. 140,5—141,5 (из воды), *цис*-изомер: ди-*n*-толуолсульфонат, т. пл. 137—137,5° (из  $CH_3OH$ ), дибензолсульфонат, т. пл. 142,5—143,5° (из  $CH_3OH$ ). При пропускании паров 40,5 г  $NH(CH_2CH_2NH_2)_2$  (V) над 45 мл  $SiO_2 \cdot AlO_3$  при 375° за 4 часа, 1 атм получают II, выход 24%. При нагревании 33,6 г V с 4 г Ni до 190—200° 42 атм, 3,5 часа получают II, выход 44%. К 67 г гидрата I в 175 мл  $CH_3OH$  за 2 часа прибавляют 31 г 2,3-эпоксибутана, перемешивают 2 часа и разгонкой выделяют 32,1 г  $NH_2CH_2CH_2NHCHCH_3CH(CH_3)OH$  (VI), т. кип. 122—123°/18 мм  $n_D^{25}$  1,4682,  $d_4^{25}$  0,9691, дикристал, т. пл. 201—202° (разл. из воды). Из 25 г VI при нагревании над 3 г Ni 195—205°, 5 час., 112 атм получают IV, выход 30%. Из 35,4 г  $NH_2CH_2CH_2NHCHCH_3CH(CH_3)OH$  аналогично, но при 42 атм, получают III, выход 74,4%. Из 3-аминобутанола 2, 2-метилпропандиола-1,2 и пинакона *S*-алкилпиперазины в соответствующих условиях не образуются. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 54414.

Н. Швецов

60993. 1-оксид-2,4-ди-*трет*-бутилфеназин. Кемпбелл (1-hydroxy-2,4-Di-*t*-butylphenazine. Campbell T. W.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1731-1732 (англ.).

Предположение, что окисление 4,6-ди-*трет*-бутилпирогаллола (I) в щел. р-ре (см. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4190) идет через образование пурпурного окси-

о-хинона  $HOS = C(C_4H_9)CH = C(C_4H_9)COCO$  было подтверждено получением 1-окси-2,4-ди-*трет*-бутилфеназина (II) при окислении I  $Br_2$  в  $CH_3COOH$  с последующим действием *o*-фенилендиамина (III). При метилировании ( $CH_3$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> II не образует в-в пионадинового типа (Ber, 1929, 62, 2053) и не реагирует с  $CH_2N_2$ . Строение ацетильного производного II как *О*-ацетил-II (IIa) доказано ИК-спектром (эфирная связь и отсутствие амидной группы). К р-ру 10 г I в 15 г  $CH_3COONa$  в 150 мл  $CH_3COOH$  прибавляют 6,5 г  $Br_2$  в 50 мл  $CH_3COOH$ , через 15 мин. к пурпурного цвета р-ру добавляют 5 г III в  $CH_3COOH$ , через 48 час. упаривают в токе  $N_2$  ( $\sim 100^\circ$ ), обрабатывают 50 мл  $CH_3OH$  + немного конц. HCl, осадок растворяют в  $CHCl_3$ , фильтрат упаривают и получают II, выход 21%, т. пл. 170,5° (из хлф.- $CH_3OH$ ). II с ( $CH_3CO$ )<sub>2</sub>O + пиридин (кипячение 30 мин и разбавление водой) дает IIa, т. пл. 160,5—162° (из разб.  $CH_3OH$ ). Б. Дубинин

60994. Исследование путей синтеза производных ксантина. I. Синтез сульфонида производных ряда ксантина. Сатода, Фукуи, Матсуо, Окумура (Satoda Isao, Fukui Tomijiro, Matsuo Yoshiharu, Okumura Hideo), Якутаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem. 1956, 28, 621—632 (японск.).

Конденсацией сульфаниламида (I) или гомосульфаниламида (II) с оксалькильным производным ксантина получены растворимые в воде производные ксантина, обладающие антибактериальной активностью. Взаимодействием диметилксантина с оксалькигаллоидом в щел. р-ре при 90—100° получают 1-галлоид- (или окси)-алкил-диметилксантин, который ацетилированием ( $CH_3CO$ )<sub>2</sub>CO и  $CH_3COONa$  или ( $CH_3CO$ )<sub>2</sub>O при 100° переводят в соответствующее ацетоксалькилпроизводное (III). Сплавлением III с



К-солями I или II в присутствии  $K_2CO_3$  получены следующие соединения: 1-( $\beta$ -оксиэтил)-8-сульфаниламидотеобромин, т. пл.  $254^\circ$  (разл.); такое же производное теофиллина, т. пл.  $199^\circ$  (разл.); 3-( $\beta$ -оксиэтил)-8-сульфаниламидопараксантин, т. пл.  $142^\circ$  (разл.); 7-( $\beta$ -оксиэтил)-8-сульфаниламидотеофиллин, т. пл.  $218^\circ$  (разл.); 7-( $\beta$ , $\gamma$ -диоксипропил)-8-сульфаниламидотеофиллин, т. пл.  $152^\circ$ ; 8-ацетамидометилфенилсульфамилкофеин, т. пл.  $256^\circ$  (разл.). Приведены УФ-спектры полученных соединений.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 21, 16494. D. U. Mizoguchi 60995. Исследование путей синтеза производных ксантина. II. Синтез оксикалксантина и 8-оксикалксантино-теофиллина. Сатода, Фукуи, Матсуо, Окумура (Satoda Isao, Fukui Tomijiro, Matsuo Yoshuharu, Okumura Hideo), Якугаку канкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1956, 28, 633—638 (японск.)

Введение оксикалксантиновой группы в положение 7 кольца ксантина (I) увеличивает растворимость соединения в воде. Для выяснения изменения растворимости получены 1- или 8-оксикалксантинопроизводные I: 1-( $\beta$ , $\gamma$ -диоксипропил)-3-метилксантин (II), 8-диоксикалксантино-теофиллин (III) и 8-пентаоксиамилтеофиллин (IV). Взаимодействием  $\alpha$ -хлоргидрина с 3-метил-4-аминоурацилом получают 1-( $\beta$ , $\gamma$ -диоксипропил)-3-метил-4-аминоурацил, который нитрозированием с  $C_6H_5ONO$  в спирте, восстановительным формилированием  $HCOON$  и  $Zn$  и последующей обработкой щелочью переводят в II, выход  $38,8\%$ , т. пл.  $199^\circ$ . Нагреванием 1,3-диметил-4,5-диаминоурацила с эквимолярным кол-вом глицериновой или глюконовой к-ты в водн. р-ре получают 1,3-диметил-4-амино-5-глицерамидоурацил или 1,3-диметил-4-амино-5-глюконамидоурацил, которые при обработке щелочью дают соответственно III, т. пл.  $231^\circ$  (разл.), и IV, т. пл.  $221^\circ$  (разл.). Кривые УФ-спектров II, III, IV подобны кривым теофиллина. Растворимость в воде не увеличивается с введением оксикалксантиновой группы во все положения, кроме 7. Получены 8-оксикалксантинопроизводные теофиллина. Нагреванием при  $150$ — $180^\circ$  8-бромтеофиллина с этаноло-амином; метилэтаноло-амином, диэтаноло-амином, 1-аминопропандиолом-2,3 или 1-метиламинопропандиолом-2,3 получены 8-( $\beta$ -оксиэтиламино)-теофиллин, т. пл.  $286$ — $287^\circ$ ; 8-[бис-( $\beta$ -оксиэтил)-амино]-теофиллин, т. пл.  $240$ — $243^\circ$ ; 8-( $\beta$ , $\gamma$ -диоксипропиламино)-теофиллин, т. пл.  $268$ — $270^\circ$ , и 8-(метил- $\beta$ , $\gamma$ -диоксипропиламино)-теофиллин (V), т. пл.  $219$ — $221^\circ$ . Растворимость V в воде  $2\%$ , остальных соединений  $< 1\%$ . Нагреванием 8-бромтеофиллина с эфедрином,  $\beta$ -( $\alpha$ -метоксифенил)-изопротилметиламином или  $\beta$ -( $n$ -метоксифенил)-изопротилметиламином получают 8-[метил-( $\beta$ -окси- $\beta$ -фенилизопропил)-амино]-теофиллин, т. пл.  $225$ — $227^\circ$ ; 8-[метил- $\beta$ -( $\alpha$ -метоксифенилизопропил)-амино]-теофиллин, т. пл.  $168$ — $171^\circ$ ; 8-[метил- $\beta$ -( $n$ -метоксифенилизопропил)-амино]-теофиллин, т. пл.  $226$ — $227,5^\circ$ . Полученные соединения нерастворимы в воде и не образуют устойчивых солей с щелочами или к-тами.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 21, 16494. D. U. Mizoguchi

60996. Исследование путей синтеза производных ксантина. III. Синтез  $N'$ -оксикалксантино-пропионамида. Сатода, Фукуи, Матсуо, Окумура (Satoda Isao, Fukui Tomijiro, Matsuo Yoshiharu, Okumura Hideo), Якугаку канкю, Japan J. Pharmacy and Chem. 1956, 28, 639—642 (японск.)

Получены 7-алканоламидные производные теофиллина, растворимые в воде. Этиловый эфир теофиллин-7-уксусной к-ты и этиловый эфир теофиллин-7-пропионовой к-ты при взаимодействии с 2-амино-

этанолом 2-метиламиноэтанолом, бис-(2-оксиэтил)-амином, 1-аминопропандиолом-2, 1-аминопропандиолом-2,3 и 1-метиламинопропандиолом-2,3 дают следующие теофиллин-7-ацетамиды (даны заместители при амидном азоте, т. пл. в  $^\circ C$ ):  $N$ - $\beta$ -оксиэтил-(I),  $251^\circ$ ;  $N'$ -метил- $N'$ -( $\beta$ -оксиэтил)-,  $193^\circ$ ;  $N,N'$ -бис-( $\beta$ -оксиэтил)-(II),  $174^\circ$ ;  $N'$ -( $\beta$ -оксипропил)-(III),  $202$ — $203^\circ$ ;  $N'$ -( $\beta$ , $\gamma$ -диоксипропил)-(IV),  $203$ — $204^\circ$ ;  $N'$ -метил- $N'$ -( $\beta$ , $\gamma$ -диоксипропил)-,  $156$ — $158^\circ$ ; и следующие теофиллин-7-пропионамиды:  $N'$ -( $\beta$ -оксиэтил)-(V),  $186$ — $187^\circ$ ;  $N,N'$ -бис-( $\beta$ -оксиэтил)-(VI),  $131$ — $132^\circ$ ;  $N'$ -( $\beta$ -оксипропил)-,  $159^\circ$ ;  $N'$ -( $\beta$ , $\gamma$ -диоксипропил)-,  $192$ — $194^\circ$ ;  $N'$ -метил- $N'$ -( $\beta$ , $\gamma$ -диоксипропил)-(VII),  $155$ — $156^\circ$ . I, IV, V, VII слабо, остальные хорошо растворимы в воде; II, III и VI растворимы более, чем на  $13\%$ .

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 21, 16494. D. U. Mizoguchi 60997. Исследование путей синтеза производных ксантина. IV. Синтез некоторых  $N'$ -оксикалксантино-теофиллин-7-уксусной-8 к-ты. Сатода, Иосида, Фукуда (Satoda Isao, Yoshida Niro, Fukuda Niroshi), Якугаку канкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 3, 77—80 (японск.)

Из этилового эфира теоброминилуксусной-1 к-ты (РЖХим, 1954, 19830) при нагревании до  $170$ — $190^\circ$  с избытком  $NH_2CH_2CH_2OH$ ,  $CH_3NHCH_2CH_2OH$ ,  $NH(CH_2CH_2OH)_2$ ,  $NH_2CH_2CHONCH_2OH$  и  $CH_3NHCH_2CHONCH_2OH$  получают  $N$ -замещ. амиды теоброминилуксусной-1 к-ты  $C_7H_5O_2N_4CH_2CONRR'$  (I). При кипячении этилового эфира теофиллинилуксусной-8 к-ты (РЖХим, 1953, 4668) со спирт. р-рами тех же аминосоединений получают амиды теофиллинилуксусной-8 к-ты  $C_7H_5O_2N_4CH_2CONRR'$  (II). Синтезированы следующие I [указаны R, R', время р-ции в минутах, выход в  $\%$ , т. пл. в  $^\circ C$  (из  $CH_3OH$  или сл.)]: H,  $CH_2CH_2OH$ , 45, 70,  $290^\circ$ ;  $CH_3$ ,  $CH_2CH_2OH$ , 80, 72,  $204$ — $206^\circ$ ;  $CH_2CH_2OH$ ,  $CH_2CH_2OH$ , 60, 60,  $199^\circ$ ; H,  $CH_2CHONCH_2OH$ , 45, 78,  $219^\circ$ ;  $CH_3$ ,  $CH_2CHONCH_2OH$ , 90, 58,  $231^\circ$ . Получены следующие II (время в часах, остальные данные те же): H,  $CH_2CH_2OH$ , 2, 61,  $275^\circ$ ;  $CH_3$ ,  $CH_2CH_2OH$ , 8, 63,  $166$ — $168^\circ$ ;  $CH_2CH_2OH$ ,  $CH_2CH_2OH$ , 3, 60,  $198^\circ$ ; H,  $CH_2CHONCH_2OH$ , 3, 66,  $263^\circ$ ;  $CH_3$ ,  $CH_2CHONCH_2OH$ , 8, 64,  $177,5^\circ$ . Н. Швецов

60998. Диазепины. Часть II. Некоторые опыты бромирования дигидродиазепинов. Ллойд, Маршалл (Diazepines. Part II. Some bromination experiments on dihydrodiazepines. Lloyd Douglas, Marshall Donald R.), J. Chem. Soc., 1958, Jan. 118—120 (англ.)

При бромировании 5,7-диметил-2,3-дигидро-1,4-диазепина  $CH_3C=CHC(CH_3)=NCH_2CH_2NH$  (I) и 2,3-циклопентано-I (II) получают только 6-бромпроизводные, атом Br в которых может быть легко заменен на  $CH_3O$  и  $C_2H_5O$ -группы. Строение 6-бром-I подтверждается выделением при кислотном гидролизе этилендиамина и содержащего Br масла, вероятно, 3-бромацетилацетона. Введение атома Br или алкоксигруппы в I и II вызывает в УФ-спектрах bathochromное смещение  $\sim 24$  м $\mu$  главного пика. Эфирный р-р II обрабатывают эквимолярным кол-вом  $Br_2$  и сразу получают бромгидрат 6-бром-II, выход  $83\%$ , т. разл.  $360$ — $370^\circ$  (из воды или сл.; темнее  $\sim 190^\circ$ ). Р-р I в абс. эфире обрабатывают  $Br_2$  до прекращения выделения осадка бромгидрата 6-бром-I (Ia основание), выход  $60\%$ , т. пл.  $207$ — $208^\circ$  (из этилацетата- $CH_3OH$ ); Ia, т. пл.  $122$ — $123^\circ$ ; перхлорат Ia, т. пл.  $161$ — $162^\circ$  (из воды); пикрат Ia, т. пл.  $207$ — $209^\circ$ . При бромировании перхлората I выход Ia  $90\%$  (с  $N$ -бромсукцинимидом выход  $61\%$ ). 5 г бромгидрата Ia в 30 мл спирта кипятят 30 мин. с 4 г KOH в 30 мл спирта, через 12 час. фильтрат подкисляют конц. HBr, упаривают в вакууме, NaOH и эфиром выделяют 6-этокси-I; пикрат, т. пл.

167,5—168,5° (из сп.). Из 6,44 г 6-бром-1 и 2,15 г КОН в 30 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  (кипчение 2 мин.) выделяют в виде пикрата 6-метокси-1, т. пл. 157—159, который не изменяется при нагревании со смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . Часть I см. РЖХим, 1957, 60605. Б. Д.

60999. Исследования в области производных триазола-1,2,3. IV. Синтез производных 8-азагуанина. Ямада, Тибата, Кигути (Yamada Shunichi, Shibata Ichiro, Kiguchi Daizaburo), Якугаку канкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 4, 416—421 (японск.; рез. англ.).

Для биол. испыт. синтезированы 2-замещ. 8-азагуанины — 5-метиламино-1а), т. пл. 320° и 5-диметиламино-7-окси-4-в-триазоло-[d]-пиримидины (1б). 1а и 5-амино-6-метил-1-в-триазоло-[d]-пиримидон (II), т. пл. 300° показали такую же активность, как 8-азагуанин. Из  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}_2$  и  $\text{NCCN}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  получают 2-диметиламино-4-окси-6-аминопиримидин (III), т. пл. 285° (разл.), который действием  $\text{HNO}_2$  переводят в 5-нитрозо-III, выход 71,6%, т. пл. 263° (разл.), последний восстанавливают в 5-амино-III и с помощью  $\text{HNO}_2$  превращают в 1б, т. пл. 298° (разл.). Сообщение III см. РЖХим, 1958, 57475. Ю. Розанова

61000. Исследования в области несимметричных нафтотриазин. Сообщение II. Аминонафтотриазин. X. О несимметричных триазилах. Фуско Бьянетти (Ricerche sulle as-naftotriazine. Nota II. Aminonafototriazine. X. sulle triazine asimmetriche. Fusco Raffaello, Bianchetti Giuseppe), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 4, 446—453 (итал.).

Улучшен синтез асимм-с-амино-[1,2-е]-нафтотриазина (I) по методу Тиле (Thiele J., Dralle E., Liebig's Ann. Chem., 1898, 302, 275). Продукт, образующийся при конденсации  $\text{H}_2\text{NNHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$  (II) с 1,2-нафтохиноном (III) (De, Quart. J. Indian Soc., 1927, 4, 183), идентичен I. К 55 г  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола (IV) в 250 мл спирта прибавляют суспензию нитрата II, приготовленную из 45 г бикарбоната II в 150 мл спирта и 17 мл  $\text{HNO}_3$  (d 1,52) в 20 мл воды, нагревают 2 часа при 40—45°, получают  $\beta$ -гуанилидразон нафтохиноноксима, который добавляют к 2 л кипящей воды и выделяют d-N-оксидо-с-амино-[1,2-е]-нафтотриазин (V), выход 75% на IV. К 20 г V в 220 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 100 мл воды при 60—80° прибавляют 12 г порошка Fe, нагревают 30 мин. на водяной бане, разбавляют водой и к полученному р-ру дигидропроизводного при 25—30° добавляют 55 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды, получают I, выход 96%, т. пл. 200—201° (после высаживания  $\text{NH}_3$  из р-ра в разб. HCl). 10 г III и 9 г бикарбоната II в 50 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кипятят 1 час, выделяют I, выход 60%. К 0,65 г I в 10 мл разб. HCl при 20—25° прибавляют небольшой избыток  $\text{NaNO}_2$  в миним. кол-ве воды, выпадает с-окси-[1,2-е]-нафтотриазин, выход 0,52 г, который после очистки через Na-соль обрабатывают 10 мл  $\text{POCl}_3$  (кипчение 15 мин.), получают 0,27 г, с-хлор-[1,2-е]-нафтотриазина, т. пл. 170—171° (из бзл. и петр. эф.). 0,14 г последнего и 0,5 мл  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 10 мл диоксана кипятят 10—15 мин., получают с-гидразино-[1,2-е]-нафтотриазин, т. пл. 217—218° (из сп.), который при кипячении с HgO в спирте дает [1,2-е]-нафтотриазин, т. пл. 140—141° (из сп.). 0,93 г [2,1-е]-нафтотриазинкарбоновой к-ты (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 43400) и 0,5 мл  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 30 мл спирта нагревают 15 мин., выделяют гидразид, выход 95%, т. пл. 234—235°, 0,8 г которого обрабатывают 30 мл HCl (1:4) и 1,5 г  $\text{NaNO}_2$  (30 мин.), получают 0,78 г азид, т. пл. 150—155°. Р-р последнего в абс. спирте кипятят 2 часа, выделяют 0,55 г [2,1-е]-нафтотриазинуретана (VI), т. пл. 180—181° (из сп.). При 15 минутном кипячении 0,5 г VI с 2 г КОН в 20 мл спирта образуется асимм-с-амино-[2,1-е]-нафтотриазин, т. пл. 292—294° (из сп.). С. Завьялов

61001. Йодированные бензамидотетразолы. Элпер, Вильсон (Iodinated benzamidotetrazoles. Elper Bill, Wilson Mary), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1686 (англ.).

С целью получения растворимых и нетоксичных соединений как диагностич. агентов рентгеновских лучей йодированные бензойные к-ты (I) превращены в хлорангидриды (1а), которые с 5-аминотетразолом (II) образуют  $\text{RCONHC}=\text{NNHN}=\text{N}$  (III). Растворимость Na-

солей III оказалась равной или более высокой, а токсичность немного меньшей, чем Na-солей соответствующих I. Дозы 200—400 мг/кг позволяют на снимках видеть контуры желчного пузыря кошки. 0,1 моля I в 300 мл  $\text{SOCl}_2$  кипятят 1 час, упаривают в вакууме и 1а кристаллизуют из n-гептана. 1а и II (по 0,01 молю) в 100 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 24 часа, осадок промывают хорошо водой, растворяют в разб. NaOH (1 экв), осветляют углем, подкисляют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и отфильтровывают III, выход 50—75% [перечисляются R, т. пл. в °C (испр.): 3,4- $\text{J}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 266,7—271,3; 3,5- $\text{J}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 295,8—297,7; 2,5- $\text{J}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , > 300; 3,5- $\text{J}_2$ -(4-НО) $\text{C}_6\text{H}_2$ , 252—258; 3,5- $\text{J}_2$ -(2-НО) $\text{C}_6\text{H}_2$ , 234,4—234,9; 3,5- $\text{J}_2$ -(2- $\text{CH}_3\text{O}$ ) $\text{C}_6\text{H}_2$ , 243,2—243,6; 3,5- $\text{J}_2$ -(4- $\text{CH}_3\text{O}$ ) $\text{C}_6\text{H}_2$ , 224,5—228; 3,4,5- $\text{J}_3\text{C}_6\text{H}_2$ , > 300; 2,3,5- $\text{J}_3\text{C}_6\text{H}_2$ , > 300. Б. Дубинин

61002. Об  $\alpha$ -ацетиламинакриловых кислотах. VII. Действие гипобромита на  $\alpha$ -ацетиламинокриловую кислоту. Пфлегер, Каспарек (Über  $\alpha$ -Acylaminoacrylsäuren. VII. Die Einwirkung von Hypobromit auf  $\alpha$ -Acetaminozimtsäure. Pflieger Robert, Kasparek Hermann), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2401—2404 (нем.).

$\alpha$ -Ацетиламинокриловая к-та (I) при действии NaBrO дает  $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})_2\text{COOH}$  (II) и 4-окси-2-метил-5-фенилоксазолин (III), вероятно, через промежуточное образование  $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ .

Строение II и III подтверждено хим. р-циями. 80 г I в 400 мл 1 н. NaOH (т-ра 0°) порциями прибавляют при —3° к р-ру NaBrO (из 64 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 700 мл воды и 30 мл  $\text{Br}_2$ ), через 3 часа подкисляют HCl до pH 5, фильтруют и извлекают  $\text{CHCl}_3$  III, выход 17%, т. пл. 132° (из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Водн. р-р сильно подкисляют конц. HCl и эфиром экстрагируют II, выход 67%, т. пл. 67° (из  $\text{CCl}_4$ ). II с сульфатом  $\text{NH}_4\text{OH}$  в воде дает оксим ( $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), выход 85%, т. пл. 118—120° (разл.; из бзл.); с анилином в ксилоле (кипчение 30 мин.) образует анил  $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$ , выход 63%, т. пл. 130—131° (из бзл.), с фенилгидразоном в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (~100°, 3 часа) дает 4-фенилгидразоно-1,3-дифенилпиразолон-5, выход 70%. Осадок K-соли II (из II и КОН в 90%-ном  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) нагревают (100°, 3 часа) с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$  и отгоняют в вакууме этиловый эфир  $\beta$ -окси- $\beta$ -фенилпировиноградной к-ты, выход 69%, т. кип. 185°/7 мм. При гидролизе II или III 5%-ной HCl получают фенилуксусную к-ту и гидрат бензоилкарбинола. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 17961. Б. Дубинин

61003. Синтез некоторых замещенных бензоксазолонов. Кларк, Пессолано (Synthesis of some substituted benzoxazolones. Clark Robert L., Pessolano Arsenio A.), J. Amer. chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1662—1664 (англ.).

Получены производные бензоксазолона (I), содержащие заместители в ароматич. кольце или у атома N. Некоторые из в-в обладают антиконвульсивной активностью. 6-карбамидо-1 (1а) равен по активности триметадияну. 5-карбометокси-1 гидролизуют 1 н. NaOH (100°, 3 часа) и получают 5-карбоксик-1, т. пл. 336—338° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). К смеси 100 мл  $\text{HNO}_3$  и 200 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при —10° прибавляют 130 г 4-трет-бутилфенола (II), через 4 часа выливают на лед + 110 мл



30%-ного NaOH, экстрагируют  $C_6H_6$  и вытяжку перегоняют с паром, выделяют 81,4 г нитросоединения, т. кип.  $83-88^\circ/1$  мм, которое гидрируют в 700 мл спирта над 4 г 5%-ного Pd/C и получают 2-амино-II (IIa), т. пл.  $156-157^\circ$ . 16 г IIa и 13 г мочевины нагревают до прекращения выделения газов, экстрагируют 30 мл теплого спирта, разбавляют водой и отделяют 15,5 г 5-трет-бутил-I, т. пл.  $146-147^\circ$  (из абс. сп.). Аналогично II нитруют 4-н-октилфенол, выход перегнанного с паром продукта 17%, который прямо гидрируют и выделяют хлоргидрат аминсоединения, т. пл.  $218-220^\circ$  (из сп. добавлением эф. и петр. эф.). В р-р 8 г последнего в 200 мл спирта и 200 мл воды пропускают фосген и получают 3 г 5-н-октил-I, т. пл.  $118-119^\circ$  (из сп.-воды и из эф.-петр. эф.). При гидрировании 6-нитро-I (70%-ный спирт, 5%-ный Pd/C) выделяют 6-амино-I (Ib), т. пл.  $310^\circ$  (из  $CH_3OH$ ), р-р которого (4,2 г) в 75 мл разб. HCl при смешении с р-ром 2,43 г KCNO в 10 мл воды дает Ia, т. пл.  $>340^\circ$  (из 50%-ного сп.). Аналогично ( $NH_4CNS$  вместо KCNO и кипячение 3 часа) получают 6-тиокарбамидо-I, т. пл.  $243^\circ$  (из  $C_6H_5N$ -петр. эф.). К 4 г Ib в 75 мл теплового (40%)  $C_6H_5N$  прибавляют 7 г дифенилкарбамилхлорида, через 12 час. отделяют 8,5 г 6-(N,N-дифенилкарбамидо)-I, т. пл.  $206^\circ$  (из  $C_6H_5N$ ). 5 г Ib в 30 мл ( $CH_3CO$ )<sub>2</sub>O ( $\sim 100^\circ$ , 4 часа) дают 3-ацетил-6-ацетиламино-I, т. пл.  $234^\circ$  (из водн. ацетона). К р-ру 3 г Ib в 9 мл 2,5 н. NaOH и 25 мл воды одновременно прибавляют 9 мл 2,5 н. NaOH в 30 мл воды и 4,6 г дифенилацетилхлорида в 30 мл эфира, через 1 час подкисляют и получают 3-дифенилацетил-6-дифенилацетиламино-I, т. пл.  $247^\circ$  (из  $C_6H_5N$  + вода). К 9 г 6-нитро-I в ацетоне прибавляют порциями 9 г KOH (порошок) и затем (10 мин.) р-р  $14,2$  г  $CH_3J$  в 30 мл ацетона, через 3 часа фильтрат упаривают и выделяют 1 г 3-метил-6-нитро-I, т. пл.  $183-184^\circ$  (из  $CH_3COOH$ ), который при гидрировании (см. выше) дает 3-метил-6-амино-I; хлоргидрат, т. пл.  $315^\circ$  (из сп.). Подобно Ia синтезируют 3-метил-Ia, т. пл.  $359^\circ$  (из воды). К 100 г 2-амино-4-нитрофенола в разб. HCl прибавляют фосген и через 2 часа получают 48 г 5-нитро-I, т. пл.  $231-232^\circ$  (из диоксана); при гидрировании образует 5-амино-I, т. пл.  $223^\circ$  (из разб. сп.). Подобно Ia получают 5-карбамидо-I, т. пл.  $356^\circ$  (из воды). Р-р 15 г 6-нитро-I в 100 мл дымащей  $HNO_3$  подогревают до  $40^\circ$ , убирают баню, через 12 час. водой выделяют 14 г 5,6-динитро-I, т. пл.  $199-201^\circ$  (из разб. сп.), который гидрируют в спирте, выделяют в виде хлоргидрата амин, который растворяют в воде и насыщают фосгеном, получают 5,6-уреидо-I, очищают перексаждением HCl из щел. р-ра.

О. Кильдишева

**61004. Сравнительное изучение некоторых методов синтеза сульфизоксазола. Оэриу, Войнеску, Лупу, Глотер** (Studiu comparativ asupra unor metode de sinteză a sulfizoxazolului. Oeriu S., Voinescu M., Lupu E., Gloter E., Studii și cercetări chem., 1957, 5, № 3, 507—515 (рум.; рез. русск., франц.))

Изучен метод синтеза сульфизоксазола (I) по схеме:  $\alpha$ -ацетилпропионитрил (II)  $\rightarrow$  3,4-диметил-2-аминоизоксазол (III)  $\rightarrow$  2-(n-N-ацетиламинобензолсульфамидо)-3,4-диметилизоксазол (IV)  $\rightarrow$  I. К 5,75 г раздробленного Na в 150 мл эфира при т-те от  $-10$  до  $0^\circ$  прибавляют 20 г  $CH_3COC(=CHONa)CH_3$  и 16 г  $NH_2OH \cdot HCl$  нагревают в 60 мл кипящей воды, экстрагируют эфиром смесь диметилизоксазолов, которую после перегонки (т. кип.  $135-141^\circ$ ) обрабатывают  $NaOC_2H_5$  в спирте, при этом выпадает Na-производное II, из которого при подкислении получают II, выход 9,2%, т. кип.  $75-77^\circ/10$  мм,  $77-80^\circ/15$  мм. Смесь 25 г  $CH_3CN$  и 9,2 г Na в 120 мл  $C_6H_6$  выдерживают 24 часа при  $\sim 20^\circ$ , затем кипятят 30 мин., при охлаждении до-

бавляют 30 г  $CH_3J$ , обрабатывают 5 н.  $H_2SO_4$ , извлекают эфиром и разгонкой выделяют II, выход 17,7%. В смесь 72 г  $CH_3COC_2H_5$  и 36 мл 10%-ной HCl при  $10-15^\circ$  пропускают 1 моль  $Cl_2$ , разбавляют водой, нейтрализуют  $NaHCO_3$  и разгонкой выделяют  $CH_3COCHClCH_3$ , собирая фракцию с т. кип.  $110-130^\circ$ . К нагретому р-ру 2,5 моля NaCN в 400 мл  $CH_3OH$  прибавляют 1 моль  $CH_3COCHClCH_3$ , кипятят 45 мин., подкисляют  $H_2SO_4$  и получают II, выход 33%, считая на  $CH_3COC_2H_5$ . Смесь 1,2 моля  $NH_2OH \cdot HCl$ , 1,2 моля  $CH_3COOK$  и 1 моля II в 100 мл спирта + 25 мл  $H_2O$  нагревают 30 мин. на водяной бане, фильтрат упаривают, получают III, выход 55—60%, т. пл.  $123-125^\circ$  (из воды). Смесь 1 моля III, 2,3 моля  $ClSO_2C_6H_4NHCOCH_3$ -n, 500 мл ацетона и 750 мл воды перемешивают 1—1,5 часа при  $5-10^\circ$ , добавляют необходимое кол-во  $NaHCO_3$ , перемешивают 3 часа при  $30^\circ$ , выпавший IV нагревают 2 часа при  $90-95^\circ$  с 2,8—3 л 10%-ного NaOH, Na-соль I отфильтровывают, растворяют в воде, обезбещивают углем, подкисляют 5 н. HCl, получают I, выход 65%, т. пл.  $192-194^\circ$  (из водн.  $CH_3OH$ ). С. Завьялов

**61005. Объяснение к работе: «Реакции алифатических нитросоединений. XX. Реакции нитролефинов. II. Производные 5-нитро-5-(1-циклогексенил)-тетрагидрооксазина-1,3. Экштейн, Собутка, Урбанский** (Wyjaśnienie do pracy: «Reakcje nitrozwiązków alifatycznych. XX. Reakcje nitroolefinów. II. Pochodne 5-nitro-5-(1-cykloheksenylo)-tetrahydro-1,3-oksazynu». Eckstein Zygmunt, Sobótka Wiesław, Urbanowski Tadeusz), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 347—348 (польск.; рез. англ.)

Приводятся поправки к схеме механизма р-ции раскрытия кольца 5-нитротетрагидрооксазина-1,3, приведенной в работе авторов (РЖХим, 1957, 37540).

W. Lewenstein

**61006. Реакции  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пропиолактона с аминами и тиоспиртами. Заугг, Гленн, Майклс, Шок, Суэрт** (Reactions of  $\alpha,\alpha$ -diphenyl- $\beta$ -propiolactone with amines and thiols. Zaugg H. E., Glenn H. J., Michaels R. J., Schock R. U., Swett L. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3912—3915 (англ.)

Описано взаимодействие  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пропиолактона (I) с N-( $\gamma$ -аминопропил)-морфолином (II), n- $C_4H_9NH_2$  (IIa), пиперидином (IIb), морфолином (IIв), пирролидином (IIг) и N-метилпиперазином (IIд), приводящее к образованию  $(C_6H_5)_2C(COOH)CH_2R$  [IIa—д, где a R =  $NH(CH_2)_3N < (CH_2CH_2)_2O$ , б R = пиперидил, в R = морфол, г R = пирролидил, д R = N-метилпиперазил] и  $(C_6H_5)_2C(CH_2OH)COR$  [IVa—в, где a R =  $NH(CH_2)_3N < (CH_2CH_2)_2O$ , б R =  $NH \cdot C_4H_9$ -n, в R = N-метилпиперазил], а также с  $C_2H_5SNa$  (V),  $C_6H_5SNa$  (Va) и  $SC(NH_2)_2$  (Vб), приводящее к образованию (IIIe—з), где e R =  $SC_2H_5$ , ж R =  $SC_6H_5$ , з R =  $SC(=NH)NH_2$ . Применение  $CH_3CN$  в качестве р-рителя не изменяет направления р-ции I с II, в эфире или кипящем  $C_6H_6$  р-ция сильно замедляется. С целью изучения фармакологич. свойств из IIIa восстановлением  $LiAlH_4$  получен аминокарбинол (VI), выход 35%, т. кип.  $165-166^\circ/0,7$  мм; O-ацетил-, т. пл.  $173-175^\circ$  (из  $CH_3OH$ -эф.); O-пропионил-, т. пл.  $155-157^\circ$  (из сп.-эф.); O-бензил-, т. пл.  $218-219^\circ$  (из сп.-эф.), и O-фенилацетилпроизводное, т. пл.  $174-176^\circ$  (из сп.-эф.), а из IIIд получен (VIa); хлоргидрат, выход 57%, т. пл.  $244-246^\circ$  (из сп.); монойодметилат, т. пл.  $278-279^\circ$  из ( $CH_3OH$ ). При восстановлении I  $LiAlH_4$  получен  $(C_6H_5)_2C(CH_2OH)_2$  (VII), выход 84%, т. пл.  $101-103^\circ$ . IVв получен из  $\alpha$ -фенилпропионовой к-ты (VIII) ацетилированием, превращением O-ацетилпроизводного VIII (VIIIa) в хлорангидрид (VIIIб), взаимодействием последнего с IIд и последующим гидролизом образовавшегося N-метилпиперазида VIIIa.





(МЭ), т. кип. 120° (т-ра бани)/0,01 мм, и для доказательства строения восстанавливают по Клемменсену в *цис*-9-декадилуксусную к-ту (IX), т. пл. 115° (из водн. сп. или петр. эф.); анилинд, т. пл. 155—156° (из водн. сп. или петр. эф.); дегидрирование IX над Pd/C при 325° приводит к нафталину. 415 мг МЭ IX (из IX и  $\text{CH}_3\text{N}_2$ ), подвергают деградации по Барбье — Виланду и получают 33 мг V, т. пл. 121—122° (из водн. сп.). 1,6 г *цис*-10-оксиметилдекалона-2 восстанавливают по Клемменсену и образовавшийся 9-оксиметил-*цис*-декалин (1,11 г, т. кип. 150—170° (т-ра бани)/10 мм) действием  $\text{CrO}_3$  окисляют в V. Из 700 мг МЭ II в условиях р-ции Лейкарта образуется 590 мг пергидро-2-оксобенз-[d]-индола (X), т. пл. 189° (из циклогексана). X восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране и получают 347 мг I, бромгидрат, т. пл. 215° (из ацетона-эф.). Метилирование 154 мг I смесью 2 мл 98%-ной  $\text{HCOOH}$  и 2 мл 40%-ного  $\text{HCHO}$  (~100°, 12 час.) приводит к N-метил-I, выход 147 мг (неочищ.), йодметилат (ИМ), т. пл. 244° (из ацетона-эф.). МЭ II (из 700 мг II) нагревают с 400 мл насыщ. спирт.  $\text{NH}_3$  (120°, 12 час.) и получают 1,2,3,5,6,8,7,8,9,10-декагидро-2-оксобенз-[d]-индол (XI), т. пл. 184° (из циклогексана после предварительного хроматографирования), наряду с небольшим кол-вом в-ва с т. пл. 138—139°, вероятно, амида II, превратившегося при попытке его очистить в XI. Гидрированием над 10%-ным Pd/C XI превращают в X. Из 120 мг МЭ II при кипячении с 0,5 мл 100%-ного  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1,5 часа) образовалось 80 мг 2,3,4,6,7,8,9,10,11-декагидро-2-оксо-1Н-бенз-[e]-пиннолина (XII), т. пл. 204—205° (из циклогексана). XII дает кристаллич. N-нитропропановое. Восстановление 200 мг МЭ II действием (изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ ) $_3\text{Al}$  с последующим гидролизом продукта р-ции водно-спирт. КОН приводит к *транс*-1-оксис-*цис*-9-декадилуксусной к-те (XIII), выход 88 мг, т. пл. 118° (из петр. эф.), образующей маслянистый лактон. Последний легко превращается в XIII. Гидрирование МЭ II над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) также приводит к XIII. Действием  $\text{NaNH}_4$  на 1 г II в 0,1 н. NaOH (кипение, 1 час) получают 540 мг XIII и 403 мг лактона *цис*-1-оксис-*цис*-9-декадилуксусной к-ты (XIV, XV к-та), т. пл. 66° (из петр. эф.). Превратить XIV в XV не удалось. МЭ, полученный из 150 мг XIII и  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , при кипячении с 100%-ным  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1,5 часа) дал маслянистый гидразид, из которого после обработки его солянокислого р-ра  $\text{NaNO}_2$  вместо ожидаемого *транс*-9-аминометил-*цис*-декалола-1 (XVI) образовался пергидро-3-оксобенз-[e]-1,3-бензоксазин (XVII), выход 75 мг, т. пл. 183° (из бал.-петр. эф.). МЭ XIII (из 403 мг XIII) нагревают с насыщ. р-ром  $\text{NH}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (90°, 11 час.), выход амида XIII (XIIIa) 330 мг, т. пл. 223° (из ацетона); р-ция проходит также при ~20° (10 дней). 153 мг XIIIa по р-ции Гофмана превращают в XVI, выход 90 мг, т. пл. 106—107° (из петр. эф.); хлоргидрат (XG), т. пл. 213—214°; N-ацетильное производное, т. пл. 128° (из петр. эф. + бал.). Действием 40%-ного  $\text{HCHO}$  и конц. водн. р-ра KCN на 110 мг XG XVI получают 95 мг N-цианметил-XVI (XVIII); XG, т. пл. 193—194° (разл., из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -бзл.). 164 мг XVIII кипятят 12 час. с 1 мл 90%-ной  $\text{HCOOH}$  и 1 мл 40%-ного  $\text{HCHO}$  и получают 115 мг N-метил-N-цианметил-XVI; ИМ, т. пл. 242° (из ацетона). 7,3 г 2-изопропоксиметил-IV в 150 мл эфира нагревают в токе  $\text{N}_2$  с  $\text{KNH}_2$  (из 1,41 г K и 30 мл жидкого  $\text{NH}_3$ ), прибавляют при 0° 9,4 г ИМ ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) $_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$  (XIX) в 50 мл пиридина, выдерживают 8 час. при 0°, 12 час. при ~20°, кипятят 5 час., приливают воду, навлекают эфиром и остаток по удалении р-рителя из вытяжки обрабатывают 15 г  $\text{FeCl}_3$  в 40 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  (0°, 2 часа); получают 3,6 г бурого масла (БМ). Последнее обрабатывается также при взаимодействии (4 дня) 3 г 2-фор-

мил-IV в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  с 8,8 г XIX в 20 мл пиридина в присутствии р-ра  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (из 4,2 г Na и 30 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), выход БМ 3,6 г. Хроматографированием из 3,6 г БМ выделены 0,69 г 1,2,3,5,6,7,8,9,10,11,13,14-додекагидро-3-оксофенантрена (XX), т. кип. 120—130° (т-ра бани)/0,001 мм, т. пл. 53—54°; семикарбазон, т. пл. 225—226° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), и 0,7 г пергидро-12-оксис-3-оксофенантрена (XXI), т. пл. 128—129° (из петр. эф.). 200 мг XXI дегидрируют при ~20° действием 0,3 мл конц.  $\text{HCl}$  в 3 мл спирта и получают 170 мг XX. 300 мг XX восстанавливают по способу Хуан-Минло-на; образовавшийся 1,2,3,5,6,7,8,9,10,11,13,14-додекагидрофенантрен, выход 183 мг, т. кип. 180° (т-ра бани)/10 мм, при нагревании с 600 мг Se (320°, 12 час.) дегидрируется и дает фенантрен. 15,7 г IV, 1,88 г  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  и 0,9 мл 40%-ного КОН размешивают 24 часа и через 72 часа выделяют 1,79 г 9-(2'-пианэтил)-декалона-1 (XXII), т. кип. 120°/5 мм; ДНОГ, т. пл. 180° (из сп.), 2-пицеронилиденовое производное XXII (XXIIa), т. пл. 127° (из сп.). При гидролизе неочищ. XXII кипящем 30%-ным NaOH образуется не поддающаяся разделению смесь к-т. Один раз удалось получить чистую  $\beta$ -(1-оксидекалил)-пропионовую к-ту, т. пл. 130°, однако опыт не мог быть повторен. Приведены частоты в ИК-спектре VI, X, XIV, XXI, XXIIa и положения полос в УФ-спектре ( $\lambda_{\text{макс}}$  и  $\lg \epsilon$ ) XX.

Г. Браз 61009. Об 1,2-дигидробензтиазине-1,4 и подобных соединениях. Громатка, Вацульный, Аугль, Вильчке (Über das Dihydro-1,4-benzthiazin und ähnliche Verbindungen. Hromatka O., Vaculny M., Augl J., Wiltshcke K.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 822—829 (нем.)

В противоположность литературным данным (Culvenor C. C. I., и др., J. Chem. Soc., 1949, 278; Fusco R., Pallazzo G., Gazz. chim. ital., 1951, 81, 735) при действии окиси этилена (I) на о-аминотиофенол (II) или при восстановлении  $\beta$ -оксиэтил-о-нитрофенилсульфида (III)  $\text{SnCl}_2$  получается не дигидробензтиазин-1,4-о- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$  (IV), а о- $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (V).

При р-ции II с  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  в присутствии КОН наряду с (о- $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2$ ) $_2$  (VI) образуется масло, содержащее IV, который в чистом виде был получен при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  описанного ранее 3-оксо-IV. Подтверждены данные (см. Fusco, Pallazzo) об образовании 1,1-диокси-IV из  $\beta$ -хлорэтил-о-нитрофенилсульфона и  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ . Для сравнения синтезирован этил-о-аминофенилсульфон (VII). Строение IV—VII и 1,1-диокси-IV подтверждено ИК-спектрами. К р-ру 5 г II и 2,2 г КОН в 40 мл спирта при т-ре ~0° по каплям прибавляют 4 г I, нагревают 30 мин., разбавляют водой и эфиром экстрагируют V, выход 4,5 г, т. кип. 110—130°/0,02 мм, т. пл. 37°, который аналогично получают из 1,25 г о,о'-дианилиндисульфида, 0,6 г КОН, 10 мл спирта и 1 г I (экстракция ксилолом), выход 40%. V синтезирован также при восстановлении 9 г о- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  18 г Sn в смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -конц.  $\text{HCl}$ , выход 5,5 г. Из V и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$  в спирте получают о- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCSNHC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (VIII), т. пл. 129° (из сп.). Смесь 6,3 г II, 50 мл спирта, 2,8 г КОН и 28,2 г  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  кипятят 2 часа, разбавляют водой и экстрагируют эфиром. При упаривании эфира получают VI, т. пл. 76—77° (из эфира) и из маточного р-ра выделяют 4 г масла, т. кип. 125—170°/0,02 мм, которое с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$  в спирте образует фенилизотионацианатное производное IV, т. пл. 129° (из сп.); с VIII дает сильную депрессию при плавлении. К р-ру 1,5 г  $\text{LiAlH}_4$  в 100 мл тетрагидрофурана при т-ре ~0° прибавляют 7 г 3-оксо-IV в 170 мл того же р-рителя, кипятят 30 мин. и выделяют 3 г IV, т. пл. 34—35°. В р-р 13,5 г КОН в 40 мл спирта вносят 15 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  и мед-

ленно р-р 35 г о-хлорнитробензола в 20 мл спирта, кипятят 20 мин., разбавляют водой, эфиром выделяют 37 г этил-о-нитрофенилсульфида, который без очистки растворяют в 100 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , кипятят 3 часа с 60 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , разбавляют водой, эфиром выделяют этил-о-нитрофенилсульфон, который в 140 мл конц.  $\text{HCl}$  + 50 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают 2 часа с 117 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и выделяют 25 г VII, т. пл. 72–75° (из эф.); n-нитробензойное производное, т. пл. 131–132° (из сп.). Б. Дубинин

61010. Производные фентиазина. I. Синтез сульфокисл и сульфона хлорпромазина. II. Образование полихлорфентиазинов из дифениламинов действием тионилхлорида. Кано, Фудзимото (Phenothiazine derivatives. I. Synthesis of sulfoxide and sulfone homologs of chlorpromazine. II. Formation of polychlorophenothiazines from diphenylamines with thionyl chloride. Kano Hideo, Fujimoto Manabu, Pharmac. Bull., 1957, 5, № 5, 389–393, 393–396 (англ.))

I. Синтезированы 4 теоретически возможные кислородные производные 2-хлор-10-(3-диметиламинопропил)-фентиазина (хлорпромазина) (I), а именно: сульфокисл (Ia), S;N-диокисл (Ib), сульфен (Iv) и N-окисл сульфена (Ir). В то время как Ia, б могут быть получены прямым окислением I или его хлоргидрата, Ib образуется при конденсации сульфена 2-хлорфентиазина (II) с  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$  (III), а Ir при окислении Iv. Описан метод получения II и его 4-хлоризомера. Ia—г оказались фармакологически менее активны, чем I. 50 г 2-хлорфентиазина (IV) в 1 л спирта и 70 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  (V) кипятят 4 часа, упаривают и получают сульфокисл IV (IVa), выход 78%, т. пл. 262–264° [разл.; из  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ -диоксана]. 12,1 г IVa и 2,4 г  $\text{NaNH}_2$  в 200 мл ксилола нагревают (160°, 4 часа), добавляют (2 часа) 5%-ный р-р III в ксилоле, кипятят 24 часа, прибавляют воду и 10%-ную  $\text{HCl}$  до pH 3, отделяют невошедшую в р-цию IVa, и из водн. слоя щелочью и  $\text{C}_6\text{H}_6$  выделяют Ia, выход 41%, т. кип. 219–222°/0,01 мм, т. пл. 114–115° (из этилацетата); хлоргидрат (XГ), т. пл. 204–206° (из ацетона); пикрат (ПК), т. пл. 207–209°; кислый малеат, т. пл. 157–158°. Из 15 г XГ I в 400 мл спирта и 4,6 мл V (кипение 5 час.) выделяют XГ Ia, выход 99%. Аналогично при окислении I 2 молями V получают Ib, выход 98%, т. пл. 104–105° (из ацетона); ПК, т. пл. 185–187°. Из Ia получают Ib с колич. выходом. 23,4 г IV (т. пл. 198°) в 100 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  кипятят 1 час и получают N-ацетил-IV (IVб), выход 83%, т. кип. 235–238°/4 мм, т. пл. 78–80° (из хлф.). Аналогично из 4-хлорфентиазина (VI) получают N-ацетил-VI (VIa), выход 90%, т. пл. 219–220° (из хлф.). 22,8 г IVб в 150 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 20 мл V (90°, 4 часа) дают сульфен IVб, выход 91%, т. пл. 208–209° (из бзл.). Сульфен VIa получен из VIa, выход 93%, т. пл. 260–261° (из хлф.). 19 г сульфена IVб, 130 мл спирта и 4 г  $\text{NaOH}$  в 15 мл воды кипятят 2 часа, отгоняют спирт и 300 мл воды, выделяют II, выход 100%, т. пл. 276–277° (из абс. сп.). Аналогично получают сульфен VI, выход ~ 100%, т. пл. 283–284° (из ацетона). Смесь 6 г II, 1,2 г  $\text{NaNH}_2$  в 200 мл диоксана нагревают (140°, 2 часа) до полного выделения  $\text{NH}_3$ , добавляют по каплям 17 мл 19,8%-ного р-ра III в толуоле, кипятят 8 час. и из фильтрата выделяют Iv, выход 68%, т. кип. 270–275°/4 мм, т. пл. 116–118° (из сп.): XГ, т. пл. 209–211°; ПК, т. пл. 236–237°. 2,7 г Iv в 30 мл спирта и 1 мл V кипятят 2 часа, упаривают, добавляют 30 мл воды и немного  $\text{MnO}_2$ , фильтрат упаривают и получают Ir, выход 99%, желтое масло; ПК, т. пл. 204–205° (разл.; из хлф.). К горячей смеси 5 г Ia в 50 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 20 мл ксилола прибавляют 1 г Fe-порошка, кипятят 16 час., фильтрат упаривают в вакууме,  $\text{NaOH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$

выделяют I, выход 80%, т. кип. 210–218°/4 мм, т. пл. 58°.

II. Показано, что дифениламин (VII) при действии  $\text{SOCl}_2$  (кипение 30 мин. с 10-кратным объемом  $\text{SOCl}_2$ ) замыкается в 1,3,7,9-тетрахлорфентиазин (VIII) с выделением  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$ , однако при р-ции с  $\text{SOBr}_2$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  VII не замыкается, а переходит в высокомолекулярные соединения 2,4,6,2',4',6'-гексахлор-VII (IX) и 2,4,6,2',4',6'-гексахлор-VII (X) соответственно. Подобным образом 3-хлор-VII с  $\text{SOCl}_2$  дает 2-хлор-VIII (VIIIa) с примесью изомерного 4-хлор-VIII (VIIIб), а с  $\text{SOBr}_2$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  образует 3-хлор-IX и 3-хлор-X. Строение VIII подтверждается его образованием из незамещ. фентиазина (XI) или сульфокисл XI и  $\text{SOCl}_2$  (выход 89 и 100% соответственно). С той же целью из 2-хлор-VII или его сульфокисл и  $\text{SOCl}_2$  получен VIIIa (выход 91 и 100% соответственно) и из 4-хлор-VII или его сульфокисл получен VIIIб (выход 82 и 100% соответственно). Приведены кривые ИК-спектров VIII и VIIIa, б (перечисляются в-во, выход в % и т. пл. в °C): VIII, 98, 233–235 (из диоксана); VIIIa, 71, 204–205 (из бзл.); VIIIб (отделяют хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вымывают  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 17, 169–170 (из сп.-бзл.). К VII прибавляют 20 объемов  $\text{SOBr}_2$ , после экзотермич. р-ции слабо нагревают для удаления  $\text{HBr-Br}_2$ , выливают на лед и получают IX, выход 98%, т. пл. 222–223° (из хлф.); аналогично получают 3-хлор-IX, выход 81%, т. пл. 213–214° (из хлф.). Применяя  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  вместо  $\text{SOCl}_2$ , получают X, выход 78%, т. пл. 138–139° (из сп.), и 3-хлор-X, выход 96%, т. пл. 146–147° (из сп.). XI или его производные в большом кол-ве спирта нагревают (~ 100°, 4 часа) с 1 молем V, упаривают, выливают в воду и получают сульфокисл следующие в-во (перечисляются исходное в-во, выход сульфокисл в %, т. пл. в °C): VI, 76, 241–243 (разл.; из диоксана); VIIIa, 96, 196–197 (из сп.); VIIIб, 99, 201–203 (из сп.); VIII, 94, —. VIII—VIIIб или их сульфокисл в большом кол-ве лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают (~ 100°, 4 часа) с 1 молем V и получают сульфены [перечисляются исходное в-во, выход сульфена в % (выход из сульфокисл-100%), т. пл. в °C (из сп.)]: VIII, 92, 228–229 (разл.; VIIIa, 98, 216–217; VIIIб, 97, 243–244. Приведены кривые ИК-спектров I и Ia—в.

О. Кильдишева  
61011. Синтез 1-S<sup>35</sup>-диамокса. Кларк, Рот (The synthesis of 1-S-35 Diamox. Clark Leon, Roth Lloyd J., J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 11, 646–647 (англ.))

Из элементарной  $\text{S}^{35}$  (I) синтезирован с радиохим. выходом 18% 1-(S<sup>35</sup>)-2-ацетиламино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфонамид-5 (1-S<sup>35</sup>-диамокс) (II). Смесь 8 мг I (25 мкюри), 32 мг S и 100 мг KCN нагревают (310°, 15 мин. в атмосфере  $\text{N}_2$ ) и получают S<sup>35</sup>-KCNs, который растворяют в 0,5 мл теплой воды, прибавляют 0,3 мл водн. р-ра 90 мг  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 0,2 г гидразинсульфата, размешивают 30 мин., добавляют 5 мл 2-метоксэтанол, упаривают (т-ра бани 150–179°) до т-ры жидкости 130°, кипятят 2 часа, упаривают досуха в токе  $\text{N}_2$  и получают 69 мг S<sup>35</sup>-глюсемикарбазида, т. пл. 179–181°. Р-р последнего и 1 мл  $\text{CS}_2$  в 7,5 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  нагревают в запаянной трубке (140–150°, 4 часа), упаривают (~ 20°) в струе воздуха и получают 61,2 г 1-(S<sup>35</sup>)-2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-тиола (III), т. пл. 237–242° (из воды), который ацетилируют 12,5 г безводн.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  + 0,5 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , продукт растворяют в разб.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , освещают углем и разб.  $\text{HCl}$  осаждают 71,6 мг N-ацетил-III. Последний ранее описанным методом (Roblin R. O. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4890) превращают в 51 мг II (4,5 мкюри), т. пл. 258–259°.

Б. Дубинин  
61012. Препаративные методы получения металлорганических соединений. Кумада, Окавара (Kumada Makoto, Okawara Rokuro), Koté ka



гаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 11, 1352—1359 (японск.)

Краткий обзор препаративных методов синтеза металлорганич. соединений и некоторых р-ций с помощью металлорганич. соединений (металлирование, полимеризация, р-ции обмена и пр.). Библ. 50 назв.

Л. Яновская

61013. Синтез и свойства трихлорметилных и γ,γ-дихлораллильных соединений ртути. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 1, 40—46

В продолжение работы (РЖХим, 1958, 4674) показано, что  $\text{CCl}_3$ -группа в  $\text{CCl}_3\text{HgX}$  менее устойчива, чем  $\text{CF}_3$ -группа в  $\text{CF}_3\text{HgX}$ .  $\text{CCl}_3\text{HgBr}$  с  $\text{AgNO}_3$  в спирте отщепляет не только весь Br в виде  $\text{AgBr}$ , но и часть Cl. В  $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{HgI}$  (I) и  $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{HgCl}$  (II) не проявляется σ—π сопряжение: I и II не реагируют с малеиновым ангидридом; при взаимодействии I с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  кетона не образуется, из реакционной массы выделены II,  $\text{HgI}_2$  и  $\text{HgCl}_2$ . Описан синтез  $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{J}$  (III). Р-р эквимольных кол-в NaI и  $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  в ацетоне кипятят 1,5 часа, выливают в воду, органич. слой промывают р-ром  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , выделяют очень нестойкий III, выход 34%, т. кип.  $63^\circ/8 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,6020$ ,  $d_4^{20} 2,0320$ .

Ф. Величко

61014. Исследование стиблена. Сообщение X. Меркурирование стиблена. Дрефаль, Лангбейн. Сообщение XI. Ацетоксимеркурирование толана. Дрефаль, Шаф (Untersuchungen über Stilbene. X. Mitteilung. Die Mercurierung des Stilbens. Drefahl Günther, Langbein Gerhard. XI. Mitteilung. Die Acetoxymercurierung des Tolans. Drefahl Günther, Schaaf Siegfried), Chem. Ber., 1957, 90, № 1, 145—148, 148—151 (нем.)

X. Меркурирование стиблена (I) ацетатом ртути (II) в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (III) при  $130^\circ$  заканчивается в течение 1 часа, приводя к смеси о-(IV), м-(V), п-(VI)-меркурированных продуктов и 4,4'-диацетоксимеркурстиблена (VII). При эквимольных кол-вах реагентов образуются преимущественно полимеркурстиблены. Мономеркурированные продукты получены при проведении р-ции с 3—5-кратным избытком I. Повышение т-ры увеличивает выход V, в то время как отношение IV:VI не меняется. В неполярных р-рителях р-ция проходит в незначительной степени и лишь при более высокой т-ре. Ацетон, диоксан и  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  меркурируются быстрее, чем I и в качестве р-рителя не подходят. 9 г I, 3,2 г II и 10 мл III выдерживают 1 час при  $140^\circ$ , охлаждают, кипятят с 50 мл  $\text{CHCl}_3$  и оставляют на 12 час. Из осадка, промытого III и  $\text{CHCl}_3$ , выделяют 0,1 г VII, т. пл.  $273^\circ$  (разл.). Фильтрат кипятят с 30 мл 6%-ного р-ра NaCl и фракционированной кристаллизацией выделяют из него 4-, 3- и 2-хлормеркурстиблены, т. пл. соответственно 321, 207 и  $163^\circ$ . Действием  $\text{J}_2$  в  $\text{CHCl}_3$  на VII 24 часа получен 4,4'-дийодстиблен, выход 75%, т. пл.  $260^\circ$ . Аналогично получены 4-, 3- и 2-йодстиблены (приведен выход в %, т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): 90, 151; 80, 99; 80, 56.

XI. При взаимодействии толана (VIII) с II в III образуются два продукта, изолированные в виде двух α-ацетокси-β-хлормеркурстибленов с т. пл.  $100^\circ$  (IX) и  $141^\circ$  (X). Образование IX и X объяснимо, если предположить, что р-ция протекает через стадию *цис*-присоединения с последующей перегруппировкой *цис*-продукта в *транс*-форму. С повышением т-ры выход X увеличивается. Увеличение кол-ва III и избыток VIII благоприятствуют образованию IX. При симметризации IX и X посредством  $\text{NH}_3$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  образуется бис-(β-ацетокси-α,β-дифенилстибил)-ртуть, т. пл.  $170—172^\circ$ . Действием  $\text{J}_2$  на IX и X получены с выходом соответственно 75 и 85% α-ацетокси-β-йодстиблены, т. пл.  $105^\circ$  (XI) и  $144^\circ$  (XII). При кипячении в ксилоле

в присутствии  $\text{J}_2$  XI переходит в XII. Изомеризовать IX в X не удалось. 20 г VIII, 12 г II и 150 мл III нагревают при  $130^\circ$  4 часа. Из реакционной массы отгоняют 100 мл III, к остатку прибавляют 100 мл  $\text{CHCl}_3$  и 100 мл 10%-ного NaCl. Р-р в-ва в  $\text{CHCl}_3$  фильтруют, сушат и смешивают с 200 мл петр. эфира (т. кип.  $100—120^\circ$ ), затем отгоняют 150 мл р-рителя. Получают 12 г IX. Сходным образом из 20 г VIII и 30 г II в 300 мл III синтезируют 13 г X. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 42409.

Ф. Величко

61015. Изучение алкоколятов алюминия. Получение алюминийхлоралкоколятов, их комплексов с HCl и их термическое разложение. Токар, Шимоньн (Alumíniumalkoholátok vizsgálata. Alumíniumklóralkoholátok, valamint alumíniumklóralkoholátok, sósavas komplexének előállítása és termikus bontása. Tokár Géza, Simonyi István), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 6—7, 172—176 (венг.; рез. нем.)

Пропусканием 1 моля HCl (газ) в р-р  $\text{Al}(\text{OR})_3$  (I) в ROH получены после отгонки ROH кристаллич.  $\text{ClAl}(\text{OR})_2$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ , *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ , *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , с выходом 60—80%. При пропускании в I 2 молей HCl образуются соответствующие кристаллич.  $\text{ClAl}(\text{OR})_2 \cdot \text{HCl}$  (II). При нагревании ( $> 40^\circ$ ) II распадаются с образованием RCl,  $\text{R}_2\text{O}$  и ROH. Так, при сухой перегонке соответствующих II получено 50%  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , 9%  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$  и 32%  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ; 56% *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , 8% *(изо*- $\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$  и 28% *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ; 61% *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  и 28% *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Из 116 г II ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) получено 60 г  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$  и 10,1 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ . С. Розенфельд

61016. Селективное О-деацилирование N,O-диацильных соединений. Гал, Краснаи (N,O-Diacilvegyületek szelektív O-dezacilezése. Gál György, Krasznai István), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 6—7, 176—179 (венг.; рез. нем.)

Прибавление 20—30% *(изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{AlCl}$  к *(изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$  приводит к реагенту, который ускоряет перэтерификацию эфиров карбоновых к-т с образованием изопропиловых эфиров. При действии этого реагента на N,O-диацильные производные в смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$ -*изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  происходит с выходами от 75 до 95% только О-деацилирование, что подтверждено на многих примерах, где как О-, так и N-ацильные группы находятся в соединениях жирного или ароматич. ряда или же О-ацильная группа находится в жирном остатке, а N-ацильная в ароматическом. О-ацетильные, бензоильные и тозилльные соединения легко подвергаются перэтерификации, 4-нитробензоильные трудно. Восстановлением *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$  изопропилом Al получен метил-(4-тозиламинофенил)-карбинол, т. пл.  $112^\circ$  (из бэл.-петр. эф.), превращенный р-цией с  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  в присутствии пиридина в тозилат, т. пл.  $117^\circ$  (из петр. эф.). С. Розенфельд

61017. Стабильность галоидалюминийалкоколятов. Гал, Краснаи (Alumíniumhalogénalkoholátok stabilitása. Gál György, Krasznai István), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 6—7, 183—187 (венг.; рез. нем.)

Изучена термич. стабильность  $\text{ClAl}(\text{OR})_2$  (I), где  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3(\text{n}-\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CH}$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CH}$ , *n*- $\text{C}_8\text{H}_{17}$ , *n*- $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ , использованных для восстановления оксосоединений по Меервейну.  $\text{Al}(\text{OR})_3$  (II) получены р-цией *(изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Al}$  (III) с  $\text{CH}_3\text{COOR}$ . Для получения I в 100 мл р-ра II в  $\text{C}_6\text{H}_6$  пропускают 1 моль HCl (газ). Скорость и т-ра разложения I ( $40—230^\circ$ , 1 час) зависят от R и аналогичны термич. распаду  $\text{ClB}(\text{OR})_2$ . Главные продукты распада RCl и соответствующие olefiny, спирт и эфир. Скорость восстановления по Меервейну в присутствии  $\text{ClAl}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_2$  (Ia) растет пока его кол-во в смеси с III не превышает 35%. При конц-ии Ia  $> 70\%$  скорость восстановления заметно

уменьшается. Эти процессы распада объясняются образованием промежуточного. (менее стабильного)  $R'R''CHOAl(Cl)OC_3H_7$ -изо. С. Розенфельд

61018. Реакции кремнийорганических соединений. III. Окончание. Кумага, Кагаку, chemistry (Japan), 1957, 12, № 10, 746—753; № 12, 900—905 (японск.)

III. Продолжение обзора (см. РЖХим, 1958, 8032), посвященного кремнийорганич. соединениям. Рассмотрены случаи разрыва связи Si—Si (термически, при гидрировании, гидролизе и алколизе в присутствии щелочей, при действии галоидов и галоидсодержащих соединений), образование связей Si с атомами металлов и р-ции кремнийметаллич. соединений. Библ. 36 назв.

Окончание. В последней части обзора рассмотрены некоторые физ. и физ.-хим. характеристики кремнийорганич. соединений (величины связей C—Si, Si—Si и др., распределение электронов и др.), а также комплексные кремнийорганич. соединения. Библ. 28 назв. Л. Яновская

61019. Исследование в области алкоксисиланов. VIII. Алкил (арил) — ацетоксисиланы и их взаимодействие с алифатическими спиртами. Долгов Б. Н., Давыдов В. П., Воронков М. Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1593—1599

Описан синтез  $(CH_3COO)_nSiR_4-n$  (Ia—в, где  $n = 1, 2, 3$ ) и изучена их р-ция со спиртами. 163,5 г  $C_6H_5SiCl_3$  смешивают с 260,2 г  $(CH_3CO_2)_2O$ , выделены  $CH_3COCl$  и Ib ( $R = C_6H_5$ ) (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n^{20}D$ ,  $d_4^{20}$ ): 35,5, 163/1, 1,4708, 1,1939 (т. пл. 34,5°). Аналогично получены другие Ib (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n^{20}D$ ,  $d_4^{20}$ ):  $CH_3$ , 70, 87—88/3, —, —, (т. пл. 40,3°);  $C_2H_5$ , 70, 107,5—108,5/8, 1,4123, 1,4238;  $C_4H_9$ , 74,5, 112—114/4, 1,4155, 1,0872; втор- $C_4H_9$ , 81, 116—117/7, 1,4185, 1,0988; изо- $C_4H_9$ , 78, 101—102/4, 1,4158, 1,0964; циклогексил, 70, 121—122/2, 1,4430, 1,1367, и Ib (те же показатели):  $CH_3$ , 94, 165/750, 1,4030, 1,0540;  $C_2H_5$ , 90, 73,3/5, 1,4152, 1,0240. Ib ( $R = CH_3$ ) получен также с выходом 76% циркуляцией (3 часа) паров  $(CH_3)_2SiCl_2$  (р-р 30 г в 70 мл  $C_6H_6$ ) над 30 г безводн.  $CH_3COONa$ . Синтезирован также Ia ( $R = CH_3$ ), 35, 103—104/760, 1,3875, 0,8914. Р-ция I со спиртами протекает в двух направлениях: с заменой ацетоксигруппы алкоксигруппой (A) или оксигруппой (B); в случае A (отгонка в вакууме) отщепляется  $CH_3COOH$ , в случае B при нормальном давлении образуется  $CH_3COOR$ . При перегонке смеси 27,5 г Ib ( $R = C_2H_5$ ) и 31,5 г  $C_4H_9OH$  (II) по схеме Б (после выдержки 12 час.) выделен  $CH_3COOC_4H_9$ , выход 99%. При перегонке 37,5 г Ib ( $R = C_2H_5$ ) и 41,5 г II в вакууме (после выдержки 2 часа при охлаждении) получен  $C_2H_5Si(OC_4H_9)_3$ , 84, 128/12, 1,4145, 0,8787. Аналогично получены  $CH_3Si(OC_3H_7)_3$ , 79, 83,5/13, 1,3990, 0,8831;  $C_6H_5Si(OC_4H_9)_3$ , 42, 165—167/7, 1,4608, 0,9450;  $CH_3Si[OCNCH_2(C_6H_5)_2]_3$ , 47, 101,5/18, 1,4048, 0,8690;  $CH_3Si[OCNCH_2(C_6H_5)_2]_3$ , 24, 201—202/2, 1,4310, 0,8607. Третичные спирты ацетируются труднее, и полное замещение всех  $OSiCH_3$ -групп не удается. При нагревании смесей II и трет- $C_4H_9OH$  (от 1:2 до 1:5) при 120—130° (3—28 час.) выделен (трет- $C_4H_9O$ ) $_2Si(CH_3)OSiCH_3$  (III), 56,7—76,3, 71,5/5, 1,4020, 0,9431. Аналогично получены (трет- $C_4H_9O$ ) $_2Si(CH_3)(OSiCH_3)_2$ , 66, 91/10, 1,4045, 1,0320, и III, выход 12,5%. Также синтезированы следующие  $R_nSi(OR')_m(OSiCH_3)_{4-(n+m)}$  (перечисляются R, R', значения n, m, выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n^{20}D$ ,  $d_4^{20}$ ):  $CH_3$ , трет- $C_4H_9$ , 2, 1, 63, 155,6/757, 1,3995, 0,9318;  $C_6H_5$ , трет- $C_4H_9$ , 1, 2, 64, 137—139/8, 1,4611, 1,0044;  $CH_3$ , трет- $C_5H_{11}$ , 1, 2, 52, 92—94/1, 1,4130, 0,9221;  $CH_3$ , изо- $C_5H_{11}$ , 1, 2, 40, 118—119/9, 1,4131, 0,9273;  $CH_3$ , изо- $C_5H_{11}$ , 1, 1, 85, 108—109/11, 1,4085, 1,0333;  $CH_3$ , втор- $C_5H_{11}$ , 1, 2, 20, 150—151/1, 1,4250, 0,9151;  $CH_3$ , втор- $C_5H_{11}$ , 1, 1,

40, 115—116/1, 1,4170, 0,9879;  $CH_3$ , н- $C_4H_9$ , 2, 1, 77, 44,5—46/3, 1,4021, 0,9203. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 46833. Г. Мочарев

61020. Исследования в области алкоксисиланов. Сообщение 9. β-фторотоксисиланы. Воронков М. Г., Долгов Б. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 9, 1128—1129

При перегонке смеси 1 моля  $FCN_2CH_2OH$  (I), 0,25 моля  $(CH_3O)_4Si$  и 0,5 мл  $SiCl_4$  выделен  $(FCN_2CH_2O)_3Si$ , выход 70%, т. кип. 258°/766 мм,  $n^{20}D$  1,3891,  $d_4^{20}$  1,2750. Аналогичной переэтерификацией  $(C_2H_5)_3Si(OCN_2)$  получен  $(C_2H_5)_3SiOCH_2CH_2F$  (II), выход 75%. II образуется также при кипячении 3 часа смеси 0,5 г К, 0,2 моля I и 0,1 моля  $(C_2H_5)_3SiH$ , выход II 80%, т. кип. 173,5°/764 мм,  $n^{20}D$  1,4129,  $d_4^{20}$  0,9062. Г. Мочарев

61021. Об устойчивости связи кремний — углерод у алкилалкоксисиланов, содержащих эфирные группы, при действии нуклеофильных и электрофильных реагентов. Андрианов К. А., Макарова Л. И., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 5, 569—576

Взаимодействием  $ClCH_2Si(CH_3)(OC_4H_9)_2$  с  $CH_3ONa$  получен  $CH_3OCH_2Si(CH_3)(OC_4H_9)_2$  (I) (здесь и далее при описании в-в указаны выход в %, т. кип. в °C,  $n^{20}D$ ,  $d_4^{20}$ ), 32, 208—212, 1,4115, 0,8895. Аналогично из  $ClCH_2Si(OC_2H_5)_3$  и  $CH_3ONa$  получен  $CH_3OCH_2Si(OC_2H_5)_3$  (II), 25,8, 148—152, 1,4005, 0,9517. Р-цией  $CH_3Si(OC_2H_5)_3$  с натрацетоксисиланом эфиром синтезированы  $CH_3Si(OC_2H_5)_2CH(COCH_3)COOC_2H_5$  (III), 27,7, 148—150, 1,3968, 0,9301.  $C_2H_5Si(OC_2H_5)_2CH(COOC_2H_5)_2$  (IV) получен взаимодействием этилдиэтоксисилана с натралоновым эфиром, 39,3, 50—53/8 мм, 1,4002, 0,9456. Изучен гидролиз I—IV и других в-в в нейтр., кислой и щел. средах (45—50°, 2 часа). При гидролизе  $RSi-(OC_2H_5)_2CH_2COOC_2H_5$  ( $R = C_2H_5$  или  $C_6H_5$ ) в щел. и кислой средах происходит отрыв этилацетатной группы. При гидролизе  $C_2H_5OCH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$  наряду с омылением этоксильных групп, связанных с Si, частично отрывается этоксиметильная группа, особенно в кислой среде. При гидролизе  $CH_3OSiCH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$  практически не происходит разрыва связи в группе  $SiCH_2OSiCH_3$ . Гидролиз III в щел. среде не вызывает отрыва сложноэфирной группы, в кислой среде происходит расщепление C—Si-связи.

Т. Макарова  
61022. Получение гексафеноксидисилоксана гидролизом хлорангидридов фениловых эфиров ортокремневой кислоты кристаллизационной водой, содержащейся в  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . Родзевич, Прейзнер (Otrzymywanie sześciofenoksydwusiloksanu metodą hydrolyzy chloroestrów fenylowych kwasu ortokrzemowego wodą krystalizacyjną zawartą w  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . Rodziewicz Włodzimierz, Prejzner Jerzy), Roczn. Chem., 1957, 31, № 2, 525—530 (польск.; рез. англ.)

При частичном гидролизе трифеноксихлорсилана действием  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  в качестве мягкого гидролизующего средства выделен вакуумной перегонкой  $(C_6H_5O)_3SiOSi(OC_6H_5)_3$ , т. кип. 308—310°/3 мм, т. пл. 48,5°. Установлено также образование при этом значительного кол-ва тетрафеноксисилана. Рассмотрены механизмы образования этих соединений.

I. Majchrowa  
61023. Изучение реакции присоединения гидридсиланов к неопределенным соединениям в присутствии платинированного угля. Петров А. Д., Пономаренко В. А., Соколов Б. А., Одабашян Г. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1206—1217  
 $RSiHCl_2$  (Ia—г, где  $a = R = CH_3$ ,  $b = R = C_2H_5$ ,  $c = R = C_4H_9$ ,  $d = R = C_6H_5$ ),  $RR'SiHCl$  (IIa, б, где  $a = R = R' = C_2H_5$ ;  $b = R = CH_3$ ,  $c = R' = C_2H_5$ ) и  $HSi(CH_3)(C_2H_5)_2$  (III) присоединяются к  $CH_2=CHCH_2Cl$  (IV) (160—170°, Pt/C) с образованием соответственно  $Cl_2Si(R)(CH_2)_3Cl$



(Va—r),  $\text{ClSiR}'(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$  (VIa, б) и  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$  (VII).  $\text{SiHCl}_3$  (VIII), вопреки имеющимся данным (РЖХим, 1957, 23075), не присоединяется к IV. При присоединении VIII, Ia, IIa и III к  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiCl}_3$  (IX) образуются соответственно  $\text{RSiCl}_3$  (X),  $\text{RSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  (XI),  $\text{RSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  (XII) и  $\text{RSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (XIII), где R везде  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ . Усложнение строения R приводит к понижению выходов. Изучена сравнительная легкость присоединения олефинов и соединений с сопряженными двойными связями к Ia, б. Заместители, экранирующие двойную связь (Cl, F), снижают выход продукта р-ции. В случае соединений с «активными» двойными связями выход продуктов р-ции значительно повышается. Смесь 1 моля Ia, 1 моля IV и 0,3 г 1%-ного Pt/C нагревают 6 час. при 160° и 12 атм, после обычной обработки выделен Va (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): 48, 184,5/754, 1,4580, 1,2045. Аналогично получены (перечисляются исходное в-во, кол-во его в молях, кол-во IV в молях, кол-во 1%-ного Pt/C в г, т-ра в °C, время нагревания в часах, давление в атм, продукт р-ции, выход его в %, т. кип. в °C,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): Ib, 1, 1, 0,3, 160, 6, 12, Vб, 48,8, 206/738, 1,4661, 1,1809; Ic, 0,29, 0,29, 0,2, 160, 9, 8, Vв, 26, 55—56/3, 1,4685, 1,1512; Id, 0,32, 0,32, 0,2, 160, 6, —, Vг, 30, 74/3, 1,4682, 1,1276; Ie, 0,25, 0,25, 0,1, 180, 6, 17, VIa, 21, 218,5/744, 1,4614, 1,0331; If, 0,8, 0,8, 0,3, 160, 7, 9, VIб, 40,5, 197,4/759, 1,4559, 1,0333; II, 0,62, 0,62, 0,3, 160, 6, —, VII, 1,8, 55—56/3, 1,4482, 0,8957. Нагреванием смеси 0,12 моля Ia, 0,12 моля IX, 0,2 г 1%-ного Pt/C (170°, 9,5 атм, 6 час.) получен XI, 64, 230/741, 1,4704, 1,3218. Аналогично получены IIa, 0,17, 0,17, 0,2, 170, 2, 8,5, XII, 48,5, 258—259/741, 1,4680, 1,1758; III, 0,14, 0,14, 0,2, 170, 4,5, 11, XIII, 33,8, 242/749, 1,4593, 1,0658, VIII, 0,17, 0,17, 0,2, 170, 7, 18,3, X, 50, 228/748, 1,4732, 1,4394. Смесь 1,71 моля  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ , 0,89 моля Ia, 0,5 г 1%-ного Pt/C нагревают 6 час. при 160° (30 атм), выделен  $\text{CH}_3(\text{Cl})_2\text{SiCHClCH}_3$ , выход 7,6%. Аналогично синтезированы (перечисляются в-во, исходный олефин, кол-во его в молях, I, кол-во его в молях, кол-во 1%-ного Pt/C в г, т-ра нагревания в °C, время нагревания в часах, давление в атм, выход продукта р-ции в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ):  $\text{CH}_3(\text{Cl})_2\text{SiCClFCH}_2\text{F}$ ,  $\text{CClF}=\text{CF}_2$ , 0,95, Ia, 1, 0,3, 160, 15, 30, 4,5 —, —;  $\text{CH}_3(\text{Cl})_2\text{SiC}_6\text{H}_{11}$ , циклогексен, Ia, 0,74, 0,74, 0,3, 220, 16, —, 6, 201/752, 1,4724, 1,0953;  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Cl})_2\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 0,22, Ia, 0,22, 0,1, 170, 8, 14, 34,5, 201/751, 1,4428, 0,9730;  $\text{CH}_3(\text{Cl})_2\text{SiC}_6\text{H}_7$  (XIV),  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$  (XV), 1,4, Ia, 1, 0,3, 160, 10, —, 14,9, 147/750, 1,4519, 1,0463;  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl})_2\text{SiC}_6\text{H}_7$  (XVI), XV, 2, 16, 1, 0,3, 160, 10, —, 42,1, 171,5/768, 1,4566, 1,0450;  $\text{CH}_3(\text{Cl})_2\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ , 1, Ia, 1, 0,5, 160, 6, 31, 58, —, —, —;  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{Cl})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9$  (XVII), винилциклогексен-3, 0,47, 16, 0,47, 0,15, 180, 6, 7, 5, 75,9 264/746, 1,4845, 1,0675. Строение XIV и XVI подтверждено спектрами комб. рас. света этилированных продуктов:  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiC}_6\text{H}_7$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiC}_6\text{H}_7$ , —, 183,8—188/749, 1,4485, 0,7994. При синтезе XIV и XVI выделены побочные в-ва:  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9$ , —, 79,5—80,5/3, 1,4829, 1,0771, и XVII, т. кип. 105°/3 мм, Ia не реагирует с  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$  (160°, 7 час.). При взаимодействии Ia с  $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$  (160°, 17 час.) наряду с продуктом присоединения  $\text{CH}_3(\text{Cl})_2\text{SiCF}_2\text{CHF}_2$  (РЖХим, 1956, 50802; 1957, 8116; 1958, 21525) выделен теломер  $\text{CH}_3(\text{Cl})_2\text{Si}(\text{CF}_2)_n\text{H}$ , —, 138/753, 1,3570, 1,5119. При р-ции Ia, б с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  наряду с  $\text{R}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$  (XVIIIa, б) образуются  $\text{R}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiHBr}$  (XIXa, б). Смесь  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 3 молей  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ) и 3 молей Ia нагревают 3 часа, после обычной обработки выделяют XVIIIa, 28,6, 67,5/748, 1,4035, 0,8830; XIXa, 43,5 г, 90/741, 1,4373, 1,2076, и 22 г  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$ , т. кип. 77,5°/741 мм. Аналогично из 3 молей  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  и 3 молей Ib (нагревание 8 час.) по-

лучены XVIIIб, 32,8, 99/739, —, —; XIXб, 56,5 г, 121/750, 1,4472, 1,1903 и 11 г  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$ , т. кип. 107°/750 мм. При взаимодействии  $\gamma$ -хлоридов  $\text{R}_n\text{Cl}_3-n\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{R}')-\text{CH}_2\text{Cl}$  (XXa—в, где a R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , R' = H; б R = R' =  $\text{CH}_3$ ; в R =  $\text{CH}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$ , R' = H, где n = 1,2) с Mg образуются  $\text{R}_n\text{Cl}_2-n\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{CH}_2$  (XXIa—в). Смесь 15 г Mg, 200 мл эфира и 103 г XXa (n = 1) нагревают 6 час. после обычной обработки получен XXIa (n = 1), 8,8, 133,5/747, 1,4570, 0,9791. Аналогично из 14 г Mg и 102,8 г XXб (n = 1) (нагревание 17 час.) получен XXIб (n = 1), 6,8, 118/740, 1,1428, 0,9473. Нагреванием смеси 6,8 г Mg и 52 г XXв (n = 2) (5 час.) получен XXIв (n = 2), 18,8 109/745, 1,4388, 0,7965.

Г. Моцарев

61024. Синтез трифенилпентаметилциклотетрасилоксана. Сасин, Чермак (Připrava trifenylpenta-methylcyclotetrasiloxanu. Sasin Miroslav, Čermák Jiří), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1766—1767 (чешск.)

Из продуктов согидролиза метилфенилдиэтоксилана (I) и диметилдихлорсилана (II) выделен трифенилпентаметилциклотетрасилоксан (III). К 3 молям I и 1 моллю II в 500 мл толуола прибавляют по каплям 1 л воды, выделяют 30% III, т. кип. 150°/0,05 мм, т. пл. —36°,  $n_D^{25}$  1,5134,  $d_{25}^{25}$  1,0805. K. Setinek

61025. Винильные производные металлов. VII. Получение оловоорганических сложных эфиров расщеплением винилоловянных соединений. Зайтов, Рохов, Сейферт (Vinyl derivatives of the metals. VII. Preparation of organotin esters by cleavage of vinyltin compounds. Saitov Arnold, Rochow Eugene G., Seyferth Dietmar), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 116—118 (англ.)

При действии  $\text{RCOOH}$  на  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SnCH}=\text{CH}_2$  (I) или  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  (II) (РЖХим, 1957, 66185) выделяется  $\text{C}_3\text{H}_7$  и образуется  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnOOCR}$  (III) или  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OOCR})_2$  (IV). Скорость расщепления I и II зависит от силы  $\text{RCOOH}$ . Приводятся для III, перекристаллизованных из петр. эфира, R, выход в %, т. пл. в °C:  $\text{CF}_3$ , 64,4, 94—95;  $\text{CCl}_3$ , 53,8, 96—97;  $\text{CHCl}_2$ , 65,3, 84—85;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , 58,1, 78—80;  $\text{CH}_2\text{Br}$ , 60,5, 77—78;  $\text{CH}_2\text{CN}$ , 72,0, 91—92;  $\text{CH}_3$ , 16,2, 100;  $\text{CH}_3\text{CHBr}$ , 61,4, 88—89. То же для IV, перекристаллизованных из петр. эфира- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{CF}_3$ , 86,3, 240—243;  $\text{CCl}_3$ , 99,5, 190—191;  $\text{CHCl}_2$ , 82,4, 226—228;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , 97,5, 162—165;  $\text{CH}_2\text{Br}$ , 97,9, 159—160.  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , выход 98%, т. пл. 260° (разл.);  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Sn}(\text{OOCCH}_2\text{Cl})_2$ , выход 80%, т. пл. 104—107°. Образование III и IV при R =  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3$  и  $\text{CHCl}_2$  происходит при т-ре ~20° за время < 1 мин., при остальных R при 100° за 5—90 мин., при R =  $\text{CH}_2\text{CN}$  за 45 мин. при 154°. Для получения I действием  $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  на  $\text{SnCl}_4$  в тетрагидрофуране (V) получено с выходом 81%  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Sn}$ , которое действием  $\text{SnCl}_4$  (200°, 2,5 часа) превращено с выходом 88% в  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SnCl}$ , реагирующее с  $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$  в V с образованием I, выход 87%, т. кип. 90°/8,2 мм,  $n_D^{25}$  1,4776,  $d_4^{25}$  1,131. В типичном опыте смешивают 12,4 ммоль  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и 12,4 ммоль I, через 30 сек. масса застывает. После фильтрования получен III (R =  $\text{CF}_3$ ). IV (R =  $\text{CH}_2\text{Br}$ ) синтезирован нагреванием (5 мин., 100°) смеси 4,94 ммоль II и 9,88 ммоль  $\text{CH}_2\text{BrCOOH}$ . Нагревают при 100° смесь 0,1 моля  $(\text{CH}_3)_2\text{SnO}$  в 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 0,2 моля  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ , выход  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_2 = \text{CH}_2$ , 77,6%, т. пл. 140—144 (из  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ). Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 50444. С. Иоффе

61026. Термостойкие полиэфиры. I. Синтез аллиловых эфиров фосфорной кислоты. Янагава, Хасимото, Фурукава (Yanagawa Tetsunosuke, Hashimoto Shizunobu, Furukawa Isao), Досиса когаку кайси, Doshisha kogaku kai-

shi, Doshisha Engng Rev., 1957, 8, № 2, 69—75 (японск.; рез. англ.)

Взаимодействием 2,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OPOCl<sub>2</sub> (I) с CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>OH (II) и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N получен 2,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OP(O)(OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (III), выход 52,1%, т. кип. 154°/2,8 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4805. Аналогично из 2-CH<sub>3</sub>O-4-CH<sub>3</sub>OCOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH, POCl<sub>3</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N получен (2-CH<sub>3</sub>O-4-CH<sub>3</sub>OCOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>PO, выход 35%, т. пл. 151—152°. Действием POCl<sub>3</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N на 2-CH<sub>3</sub>O-4-CH<sub>3</sub>=CHCH<sub>2</sub>OCOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH (IV) синтезированы (2-CH<sub>3</sub>O-4-CH<sub>3</sub>=CHCH<sub>2</sub>OCOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>PO (V), выход 18,7%, т. пл. 63—63,7°. Из III или V и диаллилфталата получены термостойкие сополимеры. Действием POCl<sub>3</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N на 2,5-дихлорфенол получен I, выход 67%, т. кип. 141°/9 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4775. При омылении I образуется 2,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OP(O)(OH)<sub>2</sub>, т. пл. 138,5—139,5°. Действием II на 2-CH<sub>3</sub>O-4-NOOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH в присутствии n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>OH получен IV, выход 67,5%, т. кип. 165—168°/5,5 мм.

Я. Комиссаров

**61027. Реакция N-хлорсукцинимидов с O,O-диалкилдитиофосфорными кислотами.** Трухлик, Машек, Драбек (Reakcia N-chlorsukcinimidu s O,O-dialkyldithiofosforečnými kyselinami. Truchlík S., Mašek J., Drábek J.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 10, 579—582 (словацк.; рез. русск, нем.)

Взаимодействием N-хлорсукцинимидов с 2 экв (RO)<sub>2</sub>PSSH (I) в CHCl<sub>3</sub> (20°, перемешивание 30 мин., охлаждение до 16°, фильтрование, промывание р-ром соды, перегонка в вакууме или кристаллизация из CH<sub>3</sub>OH) синтезированы следующие [(RO)<sub>2</sub>P(S)S]<sub>2</sub> (перечислены R, выход в %, т. кип. в °C или т. пл. в °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, d<sub>4</sub><sup>20</sup>): C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 75,4, 170—178/1—2, т. пл. 23—24 —, —; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 64,2, —, 1,5392, 1,1676; изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 70,8, 91—93, —, —; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 67,6, —, 1,5309, 1,1205; изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 64,2, —, 1,5242, 1,1110; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 53,2, 77—78,5, —, —. По-видимому, р-ция идет с промежуточным образованием (RO)<sub>2</sub>PSSCl, реагирующего далее с другой молекулой I.

Ф. Величко

**61028. О конденсации диалкилфосфористых кислот с производными карбоновых кислот.** Абрамов В. С., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 5, 811—812

(RO)<sub>2</sub>P(O)H (I) при нагревании присоединяются к NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub> (II) с образованием (RO)<sub>2</sub>P(O)C(NH<sub>2</sub>)SH (III). Возможность образования соли I и II считается маловероятной, так как продукты р-ции не присоединяют S. Перечисляются для III R, выход в %, т. пл. в °C: CH<sub>3</sub>, 20,5, 113—114; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 49,8, 109—110; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 52, 103—104; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 30, 114—115; изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 21, 144—145. III хорошо растворимы в воде, спирте, перекристаллизуются из диоксиана.

В. Гиляров

**61029. Действие метиловых эфиров 1,2-дибром- и 1,2-дихлорпропионовых кислот на триалкилфосфиты и Na-производные диэтилфосфористой кислоты.** Каммай Гильм, Кухтин В. А., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 21, 141—146

При р-ции BrCH<sub>2</sub>CHBrCOOCH<sub>3</sub> с (RO)<sub>3</sub>P или (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PONa (I) не удалось выделить индивидуальных в-в; в последнем случае, по-видимому, образуется CH<sub>2</sub>=C(COOCH<sub>3</sub>)P(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. При р-ции же ClCH<sub>2</sub>CHClCOOCH<sub>3</sub> (II) с I гладко образуется (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>P(O)-CH(COOCH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>P(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (III). Взаимодействием II с (RO)<sub>3</sub>P ведет преимущественно к ClCH<sub>2</sub>CH(COOCH<sub>3</sub>)P(O)(OR)<sub>2</sub> (IV) с примесью в-в типа III; при 140—170° образуется полимер CH<sub>2</sub>=CClCOOCH<sub>3</sub>. К эфирному р-ру I [из (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>POH и Na] постепенно прибавляют при охлаждении II, выделен III, т. кип. 162—163°/3 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4474, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1809. Нагревают 50 г (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>P и 65 г II, при 100° смесь разогревается за 30 мин. до 122° и отгоняется 20,3 г CH<sub>3</sub>Cl, получено 10 г IV (R = CH<sub>3</sub>), т. кип. 106—108°/2 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4555, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2691. Аналогично получен IV (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), выход 10 г [из 30 г (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>P и 30 г II], т. кип. 131—132°/4 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4460, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1670.

Я. Комиссаров

**61030. О цианзамещенных эфирах фосфорных кислот.** Сообщение I. Три-α-цианизопронилфосфит и его некоторые свойства. Кузнецов Е. В., Валетдинов Р. К., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 21, 167—169

Взаимодействием PCl<sub>3</sub> с (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)CN (I) гладко получен P[OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN]<sub>3</sub> (II) (ср. Chrzaszewska, Sobie-ganski, Roczniki chem., 1927, 7, 470), не изомеризуется даже при длительном нагревании. К 0,5 моля PCl<sub>3</sub> (70°) постепенно прибавляют 1,5 моля I, нагревают 1 час при 60—70°, выход II 86%, т. кип. 153—154°/4 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4468, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0749. При пропускании O<sub>2</sub> в II при 78° образуется OP[OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN]<sub>3</sub>, выход 90%, т. кип. 145—148°/0,6 мм, 177—178°/4 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4295, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1150. Смесь 22,5 г II и 27 г PSCl<sub>2</sub> нагревают до 120—130°, после отгонки PCl<sub>3</sub> получен SP[OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN]<sub>3</sub>, т. пл. 81°.

Я. Комиссаров

**61031. О продукте действия диэтилфосфористого натрия на бромометан.** Арбузов Б. А., Виноградова В. С., Полежаева Н. А., Докл. АН СССР, 1956, 111, № 1, 107—109

Установлено, что продукт взаимодействия CH<sub>3</sub>COCH-

Br (I) с (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>P(O)Na (II) имеет строение CH<sub>3</sub>OC-(CH<sub>3</sub>)P(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (III), а не CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>P(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> как предполагалось ранее. III образуется за счет р-ции II не с галогидом, а с C=O-группой I с последующим отщеплением NaBr по схеме: I + II → BrCH<sub>2</sub>C-(CH<sub>3</sub>)(ONa)P(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> → III. Подтверждением строения III является отрицательная р-ция с семикарбабдом и 2,4-динитрофенилгидразином и отсутствие максимума поглощения в УФ-спектре в области 2800 Å (C=O-группа). III получен также по схеме CH<sub>3</sub>CO-CH<sub>2</sub>Cl + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>P(O)H → CH<sub>3</sub>ClC(OH)(CH<sub>3</sub>)P(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (IV) с последующим отщеплением от IV HCl действием КОН в спирте. УФ-спектры III и продукта, полученного из IV, оказались близкими. Спектры комб. расс. их полностью совпали. Смешивают равномолекулярные кол-ва CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>Cl (24,9 г) и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>P(O)H и добавляют несколько капель конц. р-ра CH<sub>3</sub>ONa. Нагревают 3 часа до 160—165°. Нейтрализуют CH<sub>3</sub>COOH, перегоняют и получают 23,5 г IV, т. кип. 124—126°/4 мм, 132—134°/5,5 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4415, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1675. К р-ру 5,8 г КОН в 150 мл абс. спирта добавляют 23,5 г IV. Нагревают 30 мин. на водяной бане. После отщепления KCl и перегонки на колонке получают 11,5 г III с т. кип. 91°/4,5 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4313, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1137, что очень близко совпадает с константами III, полученного ранее из I и II (РЖХим, 1956, 46779).

С. Иоффе

**61032. Метиленфосфины. III. Новый класс азокрасителей, содержащих фосфор.** Рамирес, Леви (Phosphinemethylenes. III. A new class of azo dyes containing phosphorus. Ramirez Fausto, Levy Stephen), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6167—6172 (англ.)

Сочетанием трифенилфосфонийциклопентадиенилида (I) с солями диазония получены трифенилфосфоний-2-фенилазо)-циклопентадиенилид (II), выход 88%, т. пл. 239—240° (из этилацетата-сп.), бромгидрат, т. пл. 236—237°, и трифенилфосфоний-2-(n-нитрофенилазо)-циклопентадиенилид (III), т. пл. 240—242° (из бзл.-CH<sub>3</sub>OH); бромгидрат, т. пл. 194—196° (из сл.). В УФ-спектрах обнаружен усиливающийся батохромный эффект при введении в I фенилазо- и n-нитрофенилазогруппы. С другой стороны, в кислой среде, т. е. когда образуются соли II и III, наблюдается одинаковый λ<sub>макс</sub> ~ 440 мμ. Образование I при р-ции трифенилфосфина с 3,5-дибромциклопентеном, видимо, протекает с участием как цис-, так и транс-изомеров. Строение II доказано идентичностью продукта гидрирования бромгидрата и продукта взаимодействия бромистого (2-оксоциклопентил)-трифенилфосфония

(IV) с фен-  
ми. 9,5 г  
40 мл CH<sub>3</sub>  
выделивш  
ся, остато  
ляет собсе  
CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>  
V. HBr (и  
CH<sub>3</sub>COONa  
нагревают  
нилгидраз  
204—205°  
тров I—II  
см. РЖХи  
61033. Д  
хальс  
kilowe  
Czesia  
(польск)  
Введени  
эквивален  
чен (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,496  
образован  
1,4974, d<sub>4</sub><sup>20</sup>  
званием  
/0,15 мм,  
61034. А  
метилс  
ка, сур  
(Neoper  
hyl) co  
and bisi  
mar),  
(англ.)  
При в  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si  
ответств  
Bi (IV) п  
ся окись  
III и V  
(VIII), й  
AsJ (XI)  
Также  
(XV) и  
ния не п  
гидрофу  
или BiCl  
после р  
Для синт  
гидрофу  
после от  
100—120°  
выход в  
в °C ком  
176,8;  
107—109  
175—177  
бытке и  
после уд  
бавили  
т. пл. в  
(компл  
147—148  
125,5—12  
зается X  
ся XVI,  
т. пл. 11  
28842.  
61035.  
ние I  
nylch



(IV) с фенилгидразином (V), а также другими р-циями. 9,5 г 2-бромциклопентанона и 15,2 г  $(C_6H_5)_3P$  в 40 мл  $CHCl_3$  вводят через ~ 12 час. ( $0^\circ$ ) в 0,5 л эфира, выделившееся масло при охлаждении кристаллизуется, остаток после обработки горячим  $C_6H_6$  представляет собой IV, выход 2 г, т. пл.  $270-272^\circ$  (из  $CH_3OH \cdot CH_3COOC_2H_5$ ); бромгидрат I, т. пл.  $198-200^\circ$ . К р-ру  $V \cdot HBr$  (из 2 г  $V \cdot HCl$ ) в 25 мл воды прибавляют 3 г  $CH_3COONa$  и р-р 1 г IV в 20 мл горячей воды, смесь нагревают 2 часа, выделено 0,62 г бромистого (2-фенилгидразонциклопентил)-трифенилфосфония, т. пл.  $204-205^\circ$  (из разб. сп.). Приведены кривые УФ-спектров I—III в  $CH_3CN$  и в спирте  $\pm HCl$ . Сообщение II см. РЖХим, 1957, 60639.

3. Парнес 61033. Диалкилселенофосфиты  $(RO)_2PSeH$ . Михальский, Кравецкий (Selenofosforyny dwualkilowe  $(RO)_2PSeH$ . Michalski Jan, Krawiecki Czeslaw, Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 715—716 (польск.; рез. англ.)

Введением сухого  $H_2Se$  в охлажд. р-р  $(C_2H_5O)_2PCl$  и эквивалентного кол-ва третичного амина в  $C_6H_6$  получен  $(C_2H_5O)_2PSeH$  (I), т. кип.  $42-43/0,6-0,7$  мм,  $n_D^{25} 1,4965$ ,  $d_4^{25} 1,3650$ . I взаимодействует с  $SO_2Cl_2$  с образованием  $(C_2H_5O)_2P(Se)Cl$ , т. кип.  $62/1$  мм,  $n_D^{25} 1,4974$ ,  $d_4^{25} 1,4411$ . I присоединяет  $CH_2=CHCN$  с образованием  $(C_2H_5O)_2P(Se)CH_2CH_2CN$ , т. кип.  $82-83/0,15$  мм,  $n_D^{25} 1,5042$ ,  $d_4^{25} 1,3254$ . J. Wolf

61034. Аналоги неопентильной группы. II. Три-триметилсилилметилные соединения фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута и их производные. Сейферт (Neopentyl group analogs. II. Tris-(trimethylsilylmethyl) compounds of phosphorus, arsenic, antimony and bismuth and their derivatives. Seyferth Dietmar, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1336—1337 (англ.)

При взаимодействии  $RCH_2MgCl$  [R здесь и далее  $(CH_3)_3Si$ ] (I) с  $AsCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $BiCl_3$  и  $PBr_3$  получены соответственно  $(RCH_2)_3As$  (II),  $(RCH_2)_3Sb$  (III),  $(RCH_2)_3Bi$  (IV) и  $(RCH_2)_3P$  (V). Одновременно с V образуется окись V (VI). Р-цией с йодистыми алкилами из II, III и V получены  $(RCH_2)_3PJ$  (VII), йодметилат II (VIII), йодэтилат II (IX), йодметилат III (X),  $(RCH_2)_4AsJ$  (XI), йодметилат V (XII) и йодэтилат V (XIII). Также получены  $(RCH_2)_3AsBr_2$  (XIV),  $(RCH_2)_3AsJ_2$  (XV) и  $(RCH_2)_3SbBr_2$  (XVI). Из IV окисные соединения не получены. К р-ру 0,4 моля I в 200 мл тетрагидрофурана прибавляют р-р 0,1 моля  $AsCl_3$ ,  $SbCl_3$  или  $BiCl_3$  в 20 мл  $C_6H_6$ , смесь кипятят 4,5 часа и после разложения  $NH_4Cl$  выделяют продукт р-ции. Для синтеза V применяли р-р I в смеси 50 мл тетрагидрофурана и 150 мл эфира и  $PBr_3$  в 30 мл эфира и после отгонки р-рителя остаток нагревали 20 час. при  $100-120^\circ$ . Получены следующие в-ва (перечислены выход в %, т. пл. в  $^\circ C$ , в скобках р-ритель, т. разл. в  $^\circ C$  комплекса с  $HgCl_2$ ): II, 80, 67—68,5 (эф.), 176—176,8; III, 74, 64—65 (петр. эф.  $CH_3OH$ ), —; IV, 35, 107—109 (частично; т. разл.  $140^\circ$ ), —; V, 66,5, 66—69, 175—177 (VI, т. пл. 168—172 $^\circ$ ). Р-р II, III или V в избытке йодистого алкила кипятят в  $N_2$  2—4 часа; после удаления р-рителя к р-ру остатка в спирте прибавили эфир; получены следующие в-ва (указана т. пл. в  $^\circ C$ ): VII, 143,5—145; VIII, 193—195 (разл.) (комплекс с  $HgJ_2$ , т. пл.  $134-135^\circ$ ); IX, 112—115; X, 147—148; XI, 136,5—138; XII, 175—177 (разл.); XIII, 125,5—127. При действии  $Br_2$  в петр. эфире из II образуется XIV, т. пл.  $118-120^\circ$  (разл.), а из III образуется XVI, т. пл.  $158-160^\circ$ . Аналогично II и J<sub>2</sub> дали XV, т. пл.  $118-120^\circ$  (разл.). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 28842.

А. Берлин 61035.  $\pi$ -Комплексы переходных металлов. Сообщение IV. Трифенилхром. Херунг, Зейсс (Triphenylchromium. Paper IV.  $\pi$ -Complexes of the transi-

tion metals. Herwig W., Zeiss H. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6561 (англ.)

При взаимодействии  $CrCl_3$  с  $C_6H_5MgBr$  (1:3) в тетрагидрофуране (ТГФ) ( $-20^\circ$ ) образуется трифенилхром (I) с ковалентной C—Cr-связью, который выделяется в виде красных кристаллов I  $\cdot (TGF)_3$  (II) или I  $\cdot (TGF)_3 \cdot 3(MgBrCl) \cdot (TGF)$  (III). Найдено, что III разлагается с образованием II при добавлении эфира к р-ру в ТГФ. II и III очень легко гидролизуются с образованием  $Cr[H_2O]_6^{3+}$ ; реагируют в ТГФ с  $HgCl_2$ , образуя количественно  $C_6H_5HgCl$ . III сильно парамагнитен. При нагревании в вакууме при  $15-20^\circ$  или при промывании эфиром II и III количественно теряют ТГФ; в обоих случаях образуется черное в-во, гидролиз которого (полное отсутствие  $O_2$ ) приводит к равным кол-вам дибензолхрома-(0) (IV) и бензол-бифенилхрома-(0) (V). IV и V окислены  $O_2$  воздуха и осаждены в виде тетрафенилборатов. Таким образом ковалентный I неустойчив в эфире и легко переходит в  $\pi$ -комплекс IV и V. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 46231.

Н. Волькену 61036. Термическая реакция 1,1-дифторэтилена с йодом. Хаупштейн, Фейнберг, Брейд (Thermal reaction of 1,1-difluoroethylene with iodine. Hauptschein Murray, Fainberg Arnold H., Braid Milton), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 322 (англ.)

После нагревания (160 час.,  $185^\circ$ ) смеси 1,25 моля 1,1-дифторэтилена и 0,25 моля  $I_2$  получен 1,1,1-трифтор-2-йодэтан, выход 16 г, т. кип.  $55/756$  мм,  $n_D^{25} 1,3962$ . Одновременно выделено 8 г фракции, т. кип.  $40-46^\circ$ , которая, судя по ИК-спектру, содержит, по видимому, 1-фтор-1-йодэтилен, 1,1-дифтор-2-йодэтилен и 1,1-дифтор-1-йодэтан. Газообразные продукты р-ции содержат, помимо исходного  $CF_2=CH_2$ , 1,1,1-трифторэтан. Приведены соображения о механизме реакции.

А. Берлин 61037. Изучение реакции Свартса. VIII. Реакция *n*-гексилбромида с фторидом калия в различных гликолях. Китано, Фукуи (Kitano Hisao, Fukui Ken-ichi), Kōrō kagaku daasshi. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1957, 60, № 3, 272—274 (японск.)

Выходы *n*-гексилфторида (I) при р-ции *n*-гексилбромида (II) с KF и образование побочных продуктов сильно зависят от используемого в качестве р-рителя гликоля. К 20 г KF в 50 г  $CH_3CHONCH_2OH$  при  $185^\circ$  за 2,5 часа прибавляют 30 г II, нагревают 3 часа при  $185^\circ$  с отгонкой, дистилят обрабатывают водой, извлекают эфиром I, выход 63,2%, т. кип.  $90-94^\circ$ , и  $n$ - $C_6H_{12}$  (III). Остаток в колбе обрабатывают водой, извлекают эфиром  $n$ - $C_6H_{13}OC_3H_6OH$  (IV) (по-видимому смесь обоих возможных изомеров), выход 24,2%, т. кип.  $110-111/30$  мм,  $n_D^{20} 1,4264$ ,  $d_4^{20} 0,8761$ . Из IV получен кристаллич. аллофант, т. пл.  $44-45^\circ$  (из этилацетата), идентичный аллофанту 1-гексилосипропанола-2, полученному из 1-гексилосипропанола-2 (из окиси пропилена и *n*-гексанола), т. кип.  $106-107/27$  мм,  $n_D^{20} 1,4250$ ,  $d_4^{20} 0,8686$ . Восстановлением  $CH_3CH(OC_6H_{13})COOC_2H_5$  приготовлен 2-гексилосипропанол-1, т. кип.  $107-108/28$  мм,  $n_D^{20} 1,4255$ ,  $d_4^{20} 0,8700$ ; аллофант, т. пл.  $33-34^\circ$ . В условиях, описанных выше, но при использовании пропандиола-1,3 (V), получены I, выход 26,5%, III, выход 13,1%, и моно-*n*-гексилвый эфир V, выход 48,2%, т. кип.  $135-138/35$  мм,  $n_D^{20} 1,4280$ ,  $d_4^{20} 0,9078$ ; выход I при использовании бутиленгликоля-1,2 58,8%, бутиленгликоля-1,4 26,5%, бутиленгликоля-2,3 48%; при применении бутиленгликоля-1,3 вовсе не образуется I, получен моно-*n*-гексилвый эфир бутиленгликоля-1,3, выход 75%, т. кип.  $126-128/25$  мм. При применении транс-циклогександиола-1,2 (VI) выход I 29,8%, выход III 2,9%, в случае цис-

циклогександиола-1,2 выход I 2,4% и выход III 4,3%. В аналогичных условиях при р-ции *n*-бутилхлорида с KCl в VI получен *n*-бутилхлорид, выход 11,2%, при использовании *цис*-изомера р-ция не идет. Зависимость от природы р-рителя наблюдается также при р-ции между II и KCl: в  $\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{OH}$  образуются *n*-гексилхлорид (VII), выход 38,1%, и III, выход 8,2%, а в V выход VII 14,3%, выход III 9%. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 63580. Л. Яновская

**61038. Улучшенный синтез монофтор- и монохлорпировиноградных кислот.** Наир, Буш (Improved synthesis of monofluoro- and monochloropyruvic acids. Nair P. V., Busch Harris), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 137—139 (англ.).

Синтезированы  $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{COOH}$  (I) и  $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{COOH}$  (II) гидролизом и кетонным расщеплением  $\text{ROCOCHF-CO}_2\text{COOR}$  (III) (здесь и далее  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) и  $\text{ROCOCHCl-CO}_2\text{COOR}$  (IV). Бóльшее содержание енольной формы у IV (24—27%) по сравнению с III (8—9%) понижает выход II (25%) по сравнению с I (80%). К 0,5 моля  $\text{ROCOCH(ONa)=CFCO}_2\text{COOR}$  (РЖХим, 1956, 71770) в 200 мл эфира добавляют при т-ре  $-20^\circ$  100 мл охлажд. 5 н. HCl, выход III 50%, т. кип.  $98-100^\circ/1,1$  мм. 0,2 моля III кипятят 1 час при  $105^\circ$  с 300 мл 3 н. HCl, через 12 час. упаривают при  $40-45^\circ/5$  мм, из остатка фракционированием выделена I, т. пл.  $86^\circ$ ; семикарбазон, т. разл.  $205^\circ$  (из сп.); динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. разл.  $165^\circ$  (из сп.). Из IV аналогично получена II, т. кип.  $92^\circ/3$  мм, т. пл.  $83-84^\circ$ ; ДНФГ, т. пл.  $167-168^\circ$  (из сп.). Из 0,1 моля щавелевоуксусного эфира в условиях гидролиза III получена с выходом 5—9%  $\text{CH}_2\text{SCoCOOH}$ .

С. Иоффе

**61039. Декарбэтоксилирование сложных эфиров перфторкарбоновых кислот.** Бергман (Decarboxylation of perfluoroacid esters. Bergman Elliot), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 476—477 (англ.).

При нагревании этиловых эфиров трифторуксусной к-ты (I) (т. кип.  $62-64^\circ/755$  мм,  $n_D^{20,5} 1,3069-1,3072$ ), перфторпропионовой к-ты (II) (т. кип.  $75-75,5^\circ/750$  мм,  $n_D^{25} 1,2988$ ), перфтормасляной к-ты (III) (т. кип.  $94,5-96^\circ$ ,  $n_D^{25} 1,3001-1,3003$ ) и перфтор-*n*-каприловой к-ты (IV) (т. кип.  $74-76^\circ/18$  мм,  $n_D^{20} 1,3119$ ) со спиртом  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  образуются соответствующие 1-Н-перфторуглеводороды (FU) и диэтилкарбонат (V). В результате кипячения смеси р-ра  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 0,3 г атома Na) в 100 мл спирта и 0,3 моля I—IV в 15 мл спирта получены следующие результаты (перечислены исходный эфир, продолжительность р-ции в часах, выход FU в %, выход V в %): I, 4, 43, 0; II, 0,33, 72, 1 г; III, 0,25, 71, 30; IV, 1, 73, 72. В случае I также образуется много F-иона. IV синтезирован из Ag-соли к-ты и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  с выходом 49%. А. Берлин

**61040. Димеризация перфтор-2-азапропена  $\text{CF}_3\text{N}=\text{CF}_2$ .** Хауптштейн Брейд, Лолор (Dimerization of perfluoro-2-azapropene,  $\text{CF}_3\text{N}=\text{CF}_2$ . Hauptschein Murray, Braid Milton, Lawlor Francis E.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 323 (англ.).

$\text{CF}_3=\text{CF}_2$  (I), полученный пиролизом  $(\text{CF}_3)_2\text{NCOF}$  (II), при УФ-облучении в присутствии окиси этилена (III) превращается в димер (IV), вероятно, строения  $\text{CF}_3\text{N}=\text{CFN}(\text{CF}_3)_2$  или  $\text{CF}_3\text{N}=\text{CFCF}_2\text{NFCF}_3$ . Одновременно из III образуется диоксан. В отсутствие III р-ция не идет. Через платинированную трубку, наполненную активированным углем, при  $490 \pm 10^\circ$  пропускали II со скоростью 0,5—0,6 моля/час и получили 90% I. Смесь 0,767 моля I и 0,104 моля III при УФ-облучении 14 дней дала 78% IV, т. кип.  $39^\circ$ ,  $n_D^{22} 1,27$ , и 6 г диоксана. А. Берлин

**61041. Синтез перфтор-(2,4-диметил-2,4-ди-*n*-бутил-1,3-дитаициклобутана) и сходные реакции.** Хаупт-

штейн, Брейд (Synthesis of perfluoro-(2,4-dimethyl-2,4-di-*n*-butyl-1,3-dithiacyclobutane), а fluorocarbon—C—S—C—S heterocycle, and related reactions.

Hauptschein Murray, Braid Milton, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 853—855 (англ.).

При нагревании 2-йодперфторгексана (I) с HgS образуется перфтор-(2,4-диметил-2,4-ди-*n*-бутил-1,3-дитаициклобутан) (II), строение которого и отличие от других изомеров подтверждено спектрами ядерного магнитного резонанса, устойчивостью при т-ре  $> 400^\circ$  и к действию  $\text{Cl}_2$  (2,75 часа,  $90-110^\circ$ ). В более мягких условиях из I образуется смесь перфтор-2-гексиди- и полисульфида (III). Нагреванием с HgS III также превращен в II. Напротив, из 1-йодперфторпропана (IV) получен только перфтор-*n*-пропилдисульфид (V). Обсуждается механизм образования II. Смесь 0,01 моля I и 0,014 моля HgS нагревали в  $\text{N}_2$  (65 час.,  $235^\circ$ ; выход II 60%, т. кип.  $140-142^\circ/100$  мм,  $42-44^\circ/0,4$  мм, т. пл.  $65^\circ$ ,  $n_D^{27} 1,3338$ ,  $n_D^{31} 1,331$ ). Нагревание 0,02 моля I и 0,05 моля HgS ( $195^\circ$ , 50 час.) привело к 5,8 г III, т. кип. до  $50^\circ/0,1$  мм. Подобные результаты получены при УФ-облучении (8 дней) смеси 0,02 моля I и 0,05 моля HgS в 13 мл 1,1,2-трихлортрифторэтана в  $\text{N}_2$ . После нагревания (1 час,  $260-267^\circ$  и 1 час,  $270-279^\circ$ ) смеси 1,7 г III и 1,5 г HgS получено 1,2 г жидкости, содержащей 30—35% II. Из 0,02 моля IV и 0,05 моля HgS в  $\text{N}_2$  (68 час.,  $225-230^\circ$ ) образуется V, т. кип.  $60^\circ/100$  мм,  $n_D^{23} 1,320$ . Аналогичные результаты получены при УФ-облучении (8 дней). А. Берлин

**61042. Синтез двух фторированных 1-нафтилуксусных кислот.** Бью Хой, Янь, Сынь (Synthesis of two fluorinated 1-naphthylacetic acids. Buu-Hoi N. P., Yen V. Q., Xuong N. D.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 189—190 (англ.).

В поисках новых биологически активных, в частности, ростовых в-в, из 2-фтор-(I) и 1-фторнафталина (II) через соответственно 2-фтор-(III) и 4-фтор-1-хлорметилнафталин (IV), а также 2-фтор-(V) и 4-фтор-1-нафтилацетонитрил (VI), синтезированы 2-фтор-(VII) и 4-фтор-1-нафтилуксусная к-та (VIII). Циклизацией хлорангидрида VII (IX) получен 3-фторацетатон-1 (X), восстановленный в 3-фторацетатон (XI). Восстановлением III превращен в 2-фтор-1-метилнафталин (XII). Конденсацией VI с  $\text{AgCHO}$  получены 4- $\text{FC}_{10}\text{H}_6-1-\text{C}(\text{CN})=\text{CHAg}$  (XIIIa-d), где  $\text{Ag} = 4-\text{FC}_6\text{H}_4$ , 6  $\text{Ag} = 4-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , в  $\text{Ag} = 3,4-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ag} = 3,4-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3$ , д  $\text{Ag} = 2$ -тиенил. Смесь 58 г I, 22 г перформальдегида, 52 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 73 мл конц. HCl и 33 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  нагревали (12 час.,  $80-85^\circ$ ) при периодич. пропускании HCl; выход III 50 г, т. кип.  $150-151^\circ/15$  мм, т. пл.  $63^\circ$  (из петр. эф.). При кипячении 6 час. р-ра 38,8 г III и 12 г NaCN в смеси 100 мл спирта и 50 мл воды образуется V, выход 21 г, т. кип.  $189-190^\circ/17$  мм, т. пл.  $82^\circ$  (из сп.). Смесь 50 г V и 225 мл 20%-ного спирта р-ра КОН кипятили 6 час.; выход VII 45 г, т. пл.  $154^\circ$  (из водн. сп.); IX, т. кип.  $142-143^\circ/1$  мм,  $n_D^{21} 1,5986$ ; амид, т. пл.  $185^\circ$  (из водн. сп.). К р-ру 23 г IX в 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  при  $15^\circ$  понемногу прибавляли 16 г  $\text{AlCl}_3$ ; через 16 час. ( $20^\circ$ ) после обычной обработки выход X 2 г, т. кип.  $166-168^\circ/1$  мм, т. пл.  $155^\circ$  (из сп.); семикарбазон, т. пл.  $236^\circ$  (из сп.). Из 1 г X, 1 г 95%-ного  $\text{NH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 1 г КОН в диэтиленгликоле получено 0,6 г XI, т. пл.  $98^\circ$  (из сп.); пикрат, т. пл.  $136^\circ$  (из сп.). К взвеси 20 г III в 100 мл 80%-ного спирта понемногу прибавляли 25 г Zn-пыли и смесь кипятили 1 час; выход XII 11 г, т. кип.  $241^\circ$ ,  $126-128^\circ/20$  мм; пикрат, т. пл.  $101^\circ$  (из сп.); одновременно образуется немного  $\alpha$ ,  $\beta$ -ди-(2-фторнафтил-1)-этана, т. пл.  $167^\circ$  (из сп.). Хлорметилированием 50 г II в тех



же условиях, как и I, получено 45 г IV, т. кип. 157—158°/18 мм, т. пл. 56° (из сп.). Из IV также синтезирована VI, т. пл. 87° (из сп.), а из VI получена VIII, т. пл. 162° (из водн. сп.); хлорангидрид, т. кип. 127—129°/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,6043. При встряхивании р-ра эквивалентных кол-в VI и альдегида в теплом спирте с несколькими каплями 25%-ного водн. р-ра NaOH получены следующие XIII [указана т. пл. в °C (из сп.)]: а 170; б 170; в 182; г 180; д 162. А. Берлин

61043. Циклопентадиенильные соединения металлов и родственные соединения. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Успехи химии, 1958, 27, № 1, 3—56

Обзор. Библ. 249 назв.

61044. Получение органических дейтерированных соединений. Шатенштейн А. И., Израневич Е. А., Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 430—440

Обзор. Библ. 36 назв.

61045. Синтез меченного  $C^{14}$  серотонина — 2-(5'-оксииндолил-3')-этиламина-[1- $C^{14}$ ]. Кеглевич-Бровет, Кведер, Искрич (The synthesis of  $^{14}C$  labelled serotonin [2-(5'-hydroxyindolyl-3')-ethylamine- $^{14}C$ ]. Kegljevič-Brovjet D., Kveder S., Iskrčić S.), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3-4, 351—355 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Для изучения метаболизма синтезирован серотонин- $C^{14}$  (I) взаимодействием сульфометила 5-бензилоксиграмина (II) с  $NaC^{14}N$ , восстановлением 2-(5'-бензилоксидиндолил-3')-ацетонитрила-[1- $C^{14}$ ] (III)  $LiAlH_4$  до амина (IV) и дебензилированием IV до I. I выделен в виде комплекса с сульфатом креатинина. 1,1 ммоль 5-бензилоксиграмина в 2,5 мл безводн. очищ. от перекисей тетрагидрофурана (V), подкисленного 1 каплей лед.  $CH_3COOH$ , прибавляют по каплям 20 мин. при 0° к 0,5 мл  $(CH_3O)_2SO_2$ , 0,5 мл безводн. V и 1 каплю лед.  $CH_3COOH$ , смесь перемешивают, через 12 час. (0°) выход II 98—100%. К р-ру 1,1 ммоль II в 4 мл воды (без  $CO_2$ ) прибавляют 1 ммоль  $NaC^{14}N$  (с избытком 0,75 ммоль NaOH), радиоактивность а 1 мкюри, в 3 мл воды, нейтрализуют 1 н.  $H_2SO_4$  до pH 11,9, нагревают при 70—75° 2,5 часа, через 4 часа (20°) экстрагируют безводн. эфиром, упаривают в токе  $N_2$ , остаток (248 г) хроматографируют на  $Al_2O_3$ , выход III 82%. 216 мг III в 0,3 г  $LiAlH_4$  в эфире дают IV, выход 74%, считая на  $NaC^{14}N$ . Р-р 0,74 ммоль IV в 15 мл  $CH_3OH$  дебензилируют при 20° и атм. давлении над 200 мг 10% Pd/ $BaSO_4$ , р-р подкисляют 0,74 мл 1 н.  $H_2SO_4$ , упаривают, остаток растворяют в 4 мл горячей воды, добавляют 0,74 ммоль креатинина, 0,74 мл 1 н.  $H_2SO_4$ , нагревают при 50—60° (в бане), приливают порциями 20 мл ацетона при встряхивании, оставляют на 12 час. при 0°, выход креатининсульфатного комплекса I 59% (считая на  $NaC^{14}N$ ), т. пл. 211—213°, а 0,69 мкюри на 1 ммоль.

Т. Шаткина

61046. Получение 3,4-дихлортетрагидротиофен-1,1-диоксида- $Cl^{36}$ . Фершинг, Розен (Preparation of 3,4-dichlorotetrahydrothiophene-1,1-dioxide- $Cl^{36}$ . Firsching F. H., Rosen Irving), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 502—503 (англ.)

3,4-дихлортетрагидротиофен-1,1-диоксид- $Cl^{36}$  (I) получен из 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида (II) и  $Cl_2^{36}$  по методу, описанному ранее (РЖХим, 1954, 43525). 0,014 моля  $Cl_2^{36}$ , радиоактивность а 10 мкюри, пропускают при  $-58 \pm 3^\circ$  в трубку с р-ром 0,014 моля II в 6 мл  $CHCl_3$ , трубку закрывают, нагревают при 60—70° ~4 часа, упаривают смесь досуха, выход перекристаллизованного из воды I 65%, а 6,4 имп./мин/мг; ИК-спектр 8,25, 8,33, 13,03  $\mu$ , что соответствует 58% транс-изомера I, 37% цис-изомера I и 5% 3-хлор-2,3-дигидротиофен-1,1-диоксида.

Т. Шаткина

61047 Д. Реакции алкилирования при помощи четвертичных аммониевых соединений. Инджикян М. Г. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т элементоорганич. соединений АН СССР, М., 1958

61048 Д. Синтез бис- $\beta$ -хлорэтиламинопроизводных в ряду тиазола. Бронвицкая В. П. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т эксперим. патол. и терапии рака Акад. мед. наук СССР, М., 1958

См. также разделы Промышленный органический синтез и Промышленный синтез красителей и рефераты: Соединения алифатич. 60287, 61984, 62074, 62075, 62100; алициклич. 61988, 61990; ароматич. 60255, 60262, 60263, 61974, 62067, 62073, 62077, 62982, 62983, 62985, 62987, 62989; гетероциклич. 59881, 61977, 61979—61981, 61991—61998, 62000, 62001, 62003—62006, 62110; элементоорганич. 59935, 62068; с мечеными атомами 59890, 61957.

## ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвинник  
А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов,  
Л. М. Уткин, В. В. Шпанов

61049. Влияние растворов солей на мутаротацию сахаров. Действие нейтральных солей. Граншан-Шодён (Influence du solvant sur la mutarotation des sucres. Cas des sels neutres. Grandchamp Chaudun Andrée de), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 11, 1564—1566 (франц.)

Скорость мутаротации глюкозы, фруктозы, галактозы и мальтозы в 2 н. р-рах KCl, NaCl, LiCl и  $NH_4Cl$  несколько меньше, чем в чистой воде. Конечное уд. вращение изученных сахаров в р-рах солей немного ниже, чем в воде.

Д. Лисицын

61050. К вопросу о восстановлении сложных сульфозиров алюминогидридом лития. Лукеш, Ярый (Beitrag zur Reduktion der Sulfoester der Lithiumaluminiumhydrid. Lukeš R., Jary J.), Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 2, 317—320 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 43462.

61051. Расщепление углеводов щелочью. Часть XV. Факторы, влияющие на образование метасахаринной кислоты из 3-О-производных глюкозы. Кеннер, Ричардс (The degradation of carbohydrates by alkali. Part XV. Factors in the formation of metasaccharinic acids from 3-O-derivatives of glucose. Kenner J., Richards G. N.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3019—3024 (англ.)

Обобщены результаты данной серии исследований (см. Часть XIV, РЖХим, 1957, 66207). На примере 3-О-производных D-глюкозы (ПГ) подтверждены выводы о влиянии среды, характера щелочи и заместителя на ход взаимодействия щелочей с углеводами. Алкилпроизводные изготовлялись по методу Глена (Glen и др., J. Chem. Soc., 1951, 2568), выходы их снижаются с увеличением алкильной группы; 3-О-изо-пропил-D-глюкоза, выход 5—10%, т. пл. 159—162°,  $[\alpha]_D^{20} + 25^\circ$  (10 мин.) + 44,5° (5 час.; с 3; вода). Для характеристики ПГ удобно действием теоретич. кол-ва *n*-толуидина в спирте (12 час., 20°) превращать их в N-(3-О-алкил-D-глюкозил)-*n*-толуидины; приводятся алкил и т. пл. в °C (из сп.):  $C_2H_5$ , 155—157,5;  $n-C_3H_7$ , 124—125;  $n-C_4H_9$ , 137—139;  $C_6H_5CH_2$ , 130—131. При р-ции 3-О-метил-D-глюкозы с 0,05 н. NaOH добавление нитрата Ca увеличивает скорость р-ции в 2—3 раза; нитраты Li, Ba и Sr мало эффективны. Из 3-О-(*n*-толуолсульфонил)-D-глюкозы при обработке 0,04 н.  $Ca(OH)_2$  (8 час., 25°, за-

тем перемешивание, 12 час.) получена 2-дезоксид-Д-рибоза (I), очищ. проведением р-ра через иониты, хроматографированием на С/целите и вымыванием водой с 0—5% спирта; выход I 76%. При аналогичной обработке 3-О-метансульфонил-Д-глюкозы [добавление  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  1,5 часа, затем перемешивание 30 мин.] выход I 65%. А. Юркевич

**61052. Новый синтез 4-метил-Д-глюкозы. Боувенг, Линдберг, Теандер** (A new synthesis of 4-O-methyl-D-glucose. Bouveng Hans O., Lindberg Bengt, Theander Olof), Acta chem. scand., 1957, 11, № 10, 1788—1789 (англ.)

Разработан новый способ получения 4-метил-Д-глюкозы (I) и 4-метил-β-Д-метилглюкопиранозид (II) прямым метилированием 2,3,4-триацетил-β-Д-метилглюкопиранозид  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$  в среде  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ . Р-ция протекает через промежуточную стадию миграции ацила от C(4) к C(6). В качестве промежуточного в-ва получен 2,3,6-триацетил-4-метил-β-Д-метилглюкопиранозид (III) с выходом 45%, т. пл. 110—111° (из сп.).  $[\alpha]_D^{20} -35^\circ$  (с 1; хлф.). Деацетилированием III превращен в II, т. пл. 102—103° (из этилацетата),  $[\alpha]_D^{20} -18^\circ$  (с 1; вода). Кислотным гидролизом II получена I. Т-ры плавления исправлены. Л. Михайлова

**61053. Взаимодействие 2,3,4,6-тетраацетил-α-Д-глюкопиранозилбромид с меркаптанами. Станек, Малковский, Новак, Петршичек** (Die Umsetzung von 2,3,4,6-Tetraacetyl-α-D-glucopyranosylbromid und Mercaptan. Staněk J., Malkovský K., Novák M., Petříček D.), Collect. Czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 2, 336—338 (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1958, 39741.

**61054. Синтез 3-β-Д-галактопиранозил-Д-галактозы. Болл, Джонс** (A synthesis of 3-O-β-D-galactopyranosyl-D-galactose. Ball D. H., Jones J. K. N.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 905—907 (англ.)

60 г Д-галактозы встряхивали 24 часа с 220 мл паральдегида и 0,6 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; получено 58% α-формы 4:6-этилиден-Д-галактозы (I); при большем кол-ве  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получается смесь в-в. Из 20 г I в ацетоне с 60 г  $\text{ZnCl}_2$  (встряхивание 115 час., извлечение хлф.) образуется 8,9 г сиропа, который с тозилхлоридом дал 4:6-этилиден-1:2-изопропилиден-3-тозил-Д-галактозу (II). Восстановлением II  $\text{LiAlH}_4$  получена 4:6-этилиден-1:2-изопропилиден-Д-галактоза; последняя (1,7 г) с ацетобром-Д-галактозой дала 3-β-Д-галактопиранозил-Д-галактозу (III) (0,16 г), выделенную хроматографией на бумаге. III идентична продукту, выделенному из природных в-в. Строение II доказано превращением в 3-метил-Д-галактозу после отщепления тозилльной группы (с помощью  $\text{LiAlH}_4$ ). В-во, описанное в литературе как II (Foster и др., J. Chem. Soc., 1951, 980), фактически является 3:4-этилиден-1:2-изопропилиден-6-тозил-Д-галактозой. Свойства полученных в-в (перечисляются в-во, т. пл. в °C, р-ритель для кристаллизации,  $[\alpha]_D^{20}$ , в скобках с р-ритель при определении  $[\alpha]_D^{20}$ ): I, 185, спирт, +122 → +96 (2; вода); n-нитрофенилгидразон I, 248 (разл.), —; II, 116—118, спирт и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , +119 (1,0; хлф.); III, 163—170, водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и n-бутанол, +75° → +60° (2; вода); 1:2,3:4-диэтилиден-6-тозил-Д-галактоза, 119—122°, —, —68° (1; хлф.). В. Векслер

**61055. Получение некоторых производных глюкопиранозилбензола (краткое сообщение). Гереч, Виндхольц** (Darstellung einiger, Glucopyranosylbenzol-Abkömmlinge. (Kurze Mitteilung). Geracs A., Windholz M.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 13, № 1—2, 231—232 (нем.)

При некотором изменении описанных ранее условий нитрования тетраацетил-β-Д-глюкопиранозилбензола (I) (Craig J. M., Bonner W. A., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4808) (тетраацетил-β-Д-глюкопиранозил-

ТАГП) наряду с n-ТАГП-нитробензолом (II) получен o-нитроизомер (III). К р-ру 20 г I в 320 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  прибавляют 100 г  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (40°, 30 мин.) и оставляют стоять (40°, 7 час.). Р-р реакционной смеси в 800 мл воды извлекают этилацетатом и получают II, выход 21,8%, т. пл. 161—163° (из абс. сп.), из маточного р-ра III, выход 7%, т. пл. 118—119°. Катализ. восстановление II (4 г в 160 мл абс. спирта + 0,5 г Pd/C) приводит к n-ТАГП-анилину (IV), выход 92,5%, т. пл. 156—157,5°. Ацетилированием IV получен n-ТАГП-ацетанилид (V), выход 79%, т. пл. 148—150°. Деацетилирование V (5,32 г в 210 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 15 мл 0,1 н.  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , 2 дня, ~20°) приводит к n-(β-Д-глюкопиранозил)-ацетанилиду, выход 63%, т. пл. 191—192,5° (из изоамилового спирта с высушиванием над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Из 2,74 г неочищ. IV в 25 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (0°) + 1,51 г n- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  получен n-ТАГП-(n-ацетамидо)-бензолсульфамидбензол, выход 84%, т. пл. 220—221° [из разб. ацетона, затем из  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ]. Р. Топштейн

**61056. О механизме реакции образования глюкозидов из α- и β-1-фторпроизводных Д-глюкозы и Д-маннозы. Михель, Клеммер** (Über den Reaktionsmechanismus der Glykosidbildung aus α- und β-1-Fluor-Derivaten der D-Glucose und D-Mannose. Michael Fritz, Klemmer Almuth), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 663—667 (нем.)

На основании предыдущих работ (РЖХим, 1957, 26935; 1958, 43459) установлены закономерности образования аномерных гликозидов (Г) из 1-фторпроизводных альдоз при р-ции с  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . Возможны два пути процесса. Если атом F и заместитель у C(2) стоят в транс-положении и возможно образование этиленовсидного (или этилиминного) кольца между C(1) и C(2) образуется Г без изменения конфигурации, так как после расщепления этого кольца заместители вновь становятся в транс-положение. Если же замыкание 3-членного кольца невозможно в случае цис-положения указанных заместителей или блокировании C(2), образуется Г противоположной конфигурации ( $\text{S}_\text{N} 2$ -замещение). Из 2,3-дибензилпроизводных Д-глюкозы не удалось получить 1-галоидзамещ. без отщепления бензильных групп. Из 2,15 г α-1-фтор-2,3-диметил-Д-глюкозы с 44 мл 7%-ного р-ра  $\text{CH}_3\text{ONa}$  при кипячении 2 часа получен сироп, который с 9 г паральдегида и 0,022 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20°, 24 часа) дал 1,4 г 2,3-диметил-4,6-этилиден-β-метил-Д-глюкозида, т. пл. 107—109° (из лигн.),  $[\alpha]_D^{20} -48^\circ$  (с 1; хлф.). 0,5 г β-1-фтор-2-метил-Д-глюкозы (I) и 12 мл 7%-ного р-ра  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (20°, 7 дней) дают сироп; после ацетилирования  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  получают 0,365 г 2-метил-3,4,6-триацетил-α-метил-Д-глюкозида, т. пл. 115—120°,  $[\alpha]_D^{20} +145^\circ$  (с 1; хлф.). 1,3,4,6-тетраацетил-2-метил-Д-глюкоза с  $\text{HBr}$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  дает 72% α-ацетобром-2-метил-Д-глюкозы (II), которая с  $\text{AgF}$  в среде  $\text{CH}_3\text{CN}$  превращается с выходом 60—70% в β-1-фтор-2-метил-3,4,6-триацетил-Д-глюкозу. (III); III после отщепления ацетильных групп действием  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  дает I с выходом 95%. Описано получение 2,3-дибензил-1,4,6-триацетил-β-Д-глюкозы (IV) по схеме: 4,6-бензаль-β-фенил-Д-глюкозид → 65% 2,3-дибензил-4,6-бензаль-β-фенил-Д-глюкозида (V) → 90% 2,3-дибензил-β-фенил-Д-глюкозида (VI) → 50% 2,3-дибензил-Д-глюкозы (VII) (постепенным добавлением 120 мл 3 н. и 120 мл 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к 30 г VI в 240 мл спирта и нагреванием 8 час.) → 93% IV. Перечисляются полученные в-ва. т. пл. в °C, р-ритель для кристаллизации,  $[\alpha]_D^{20}$  в скобках значение с, р-ритель и т-ра определения  $[\alpha]_D^{20}$ : I, 108—112 (разл.), абс. сп. + абс. эф., +25 (1; вода, 22°); II, 82—85, эф., +200 (1; хлф., 22°); III, 73—75, эф., +58 (1; хлф., 21°); IV, 112—115, абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , —23 (1; хлф.); V, 166, сп. + хлф., —36 (2; хлф., 20°); VI, 123—125,



водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , + 3,9 (4; ацетон, 20°); VII, 102—105, абс. эф., +50 (1; сп., 20°). В. Векслер

61057. Синтез некоторых углерод-углеродных производных углеводов. Жданов Ю. А., Дорофеев Г. Н., Живоглазова Л. Е., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 6, 990—992

Синтезирован ряд углерод-углеродных производных углеводов с заместителями у  $\text{C}_{(1)}$  по описанному ранее магниорганическому методу (РЖХим, 1958, 14593). Приготовлены: фенилтетраацетилгалактоза из ацетохлоргалактозы, выход 43%, сироп; *о*-топилтриацетилксилоза из *о*-бромтолуола и ацетохлорксилозы, выход 47%, т. пл. 110—111° (из бутанола); дибромфенилтриацетилксилоза, прибавлением 0,011 моля  $\text{Br}_2$  к р-ру 0,0013 моля фенилтриацетилксилозы в 10 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , выход 82%, т. пл. 80—81,5° (из пропанола-2). Аналогично получены дихлорфенилтриацетилксилоза, выход 76%, сироп; дибромаллилтриацетилксилоза, т. пл. 123—124°; дибромаллилтетраацетилглюкоза, выход 80%, т. пл. 63,5—65° (из пропанола-2). Дироданалиттетраацетилглюкоза (I): к р-ру диродана (из 0,019 моля  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , 0,31 г  $\text{Br}_2$  в 5 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) прибавляют р-р 0,0018 моля аллилтетраацетилглюкозы в 12 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Через 1 час (освещение солнцем) выливают в воду, извлекают эфиром. Выход I 72%, т. пл. 112—113° (из пропанола-2). Дироданалиттриацетилксилоза получена в тех же условиях, выход 88%, т. пл. 85,5—88°. В виде некристаллизующихся сиропов получены аллилтриацетиларабиноза, выход 43%, ее дибром- и дихлорпроизводные, аллилтетраацетилгалактоза, ее дибромид, выход 24%, дироданалиттриацетиларабиноза, дихлораллилтетраацетилглюкоза. Улучшен способ получения  $\beta$ -хлорацетил-L-арабинозы (II): 0,166 моля L-арабинозы, 20 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 120 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  нагревают 2 часа (90—100°), выливают в 500 мл ледяной воды, через 2 часа извлекают  $\text{CHCl}_3$ , высушивают, кипятят 2 часа с 0,1 моля  $\text{PCl}_5$  и 0,074 моля  $\text{AlCl}_3$ , разлагают водой (0°). Выход II 37%, т. пл. 146—147°. Е. Алексеева

61058. Производные меркапталей сахаров. X. Синтез 3,4,5-трибензоил-2-дезоксид-аль-Д-рибозы. Циннер, Нимц, Веннер (Derivate der Zucker-mercaptale. X. Synthese der 3,4,5-Tribenzoyl-2-deoxy- $\alpha$ -D-ribose. Zinner Helmut, Nimz Horst, Venner Harry), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 148—150 (нем.)

К р-ру 0,01 моля меркапталей 2-дезоксид-Д-рибозы, полученного по известному методу (см. сообщение IX, РЖХим, 1958, 53987), в 12 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  прибавляют при  $< 0^\circ$  7 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  в 12 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , через 16 час. (0°) выливают в 1,6 л воды и через несколько часов отделяют меркапталей 3,4,5-трибензоил-2-дезоксид-Д-рибозы (MP). Синтезированы следующие MP (приведены выход в %, т. пл. в °C,  $[\alpha]_D^{25}$  в пиридине, конц-ия): диметил, 84, 74—75 (из водн. сп.), +6,8°, 2,01; диэтил, 74, 63 (из водн. сп.), -8,2°, 2,56; ди-*n*-пропил, 79, 66,5 (из водн.  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , также и все последующие), -8,5°, 3,17; ди-*n*-бутил, 72, 59—60; -11,5°, 2; диизобутил, 69, 80, -8,3°, 1,71; этилен, 84, 127, -13,9°, 1,73. Из 0,01 моля MP в 80 мл ацетона с 10 г желтой  $\text{HgO}$ , 2,5 мл воды и 10 г  $\text{HgCl}_2$  за 6 час. перемешивания (20°) получают после обработки, описанной ранее для 3-триилликсозы (РЖХим, 1957, 23112), 3,4,5-трибензоил-2-дезоксид-аль-Д-рибозу (I), выход 78%, т. пл. 118—119° (из этилацетата-птр. эф.),  $[\alpha]_D^{25}$  -2,8° (с 1,44;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ). I при перекристаллизации из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  дает метилполуацеталь, т. пл. 85—90°,  $[\alpha]_D^{25}$  -5,0° (с 3,04;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ); 2,4-динитрофенилгидразон I, выход 53%, т. пл. 140—145° (из водн. ацетона),  $[\alpha]_D^{25}$  -37,7° (с 1,12; хлф.). Легкое расщепление MP подтверждает известное расщепляющее действие метиленовой группы на заместитель у соседнего  $\text{C}_{(1)}$ . В. Зеленкова

61059. Производные меркапталей сахаров. XI. Производные меркапталей D-глюкуроновой кислоты; получение 2,4,5-триацетил-аль-Д-глюкурона. Циннер, Десслер, Рембарц (Derivate der Zucker-mercaptale. XI. Derivate der D-Glucuronsäure-mercaptale und die Darstellung des 2,4,5-Triacetyl- $\alpha$ -D-glucurons. Zinner Helmut, Dässler Carl-Gottfried, Rembarz Gerhard), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 427—430 (нем.)

Меркапталей D-глюкурона (MG) получены встраиванием D-глюкурона с алифатич. или ароматич. меркаптанами в среде конц.  $\text{HCl}$  (к-ты). Приведены радикал MG, выход в %, т. пл. в °C,  $[\alpha]_D$  (с; р-ритель);  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2$  (I) 91, 163 (из смеси этилацетата и птр. эф.), -349,6° (1,16;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ );  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (II), 81, аморфный, -16,1° (1,8;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); *n*-( $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub> (III), 88, аморфный, -20,6° (1,92;  $\text{CH}_3\text{OH}$ );  $(\text{CH}_3)_2$  (IV), *n*-( $\text{C}_3\text{H}_7$ )<sub>2</sub> (V), *изо*-( $\text{C}_3\text{H}_7$ )<sub>2</sub> (VI), загрязненные сиропы. MG переведены в кристаллич. фенилгидразиды меркапталей D-глюкуроновой к-ты. Приведены радикал MG, выход в %, т. пл. в °C,  $[\alpha]_D$  (с; р-ритель); II, 72, 142 (из ацетона + птр. эф.), -26,6° (1,75;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); V, 62, 131 (из 50%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), -12,5° (1,22;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); VI, 41, 121 (из 50%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), -27,7° (2,06;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); III, 45, 121 (из 50%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), -20,3° (2,04;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); I, 85, 153 (из 50%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), -96,3° (1,73;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). MG охарактеризованы также в виде 2,4,5-триацетил-D-глюкурономеркапталей (AGM). Даны радикал AGM, выход в %, т. пл. в °C  $[\alpha]_D$  (с; р-ритель): IV 71, 101, +73,7° (1,72;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); II, 93, 110—112 (из смеси эф. и птр. эф.), +53,9° (1,61;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); V, 80, 90, +53,1° (1,74;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); VI, 78, 127, +31,1° (1,73;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Строение AGM доказано получением из них 2,4,5-триацетил-аль-Д-глюкурона (VII) по известному методу (РЖХим, 1957, 23112), выход 50%, аморфный,  $[\alpha]_D^{25}$  +41,2° (с 2,50;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), и переводом VII в изоникотинилгидразон 2,4,5-триацетил-D-глюкуроновой к-ты (кипение 0,75 г VII с 0,68 г гидразида изоникотиновой к-ты 40 мин. в 50 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), т. пл. 131—132° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25}$  +10,1° (с 1,70;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Л. Михайлова

61060. Фторуглеводы. Часть I. Синтез 6-дезоксид-6-фтор- $\alpha$ -D-галактозы и 5-дезоксид-5-фтор- $\alpha$ ,  $\beta$ -D-рибозы. Тейлор, Кент (Fluorocarbohydrates. Part I. The synthesis of 6-deoxy-6-fluoro- $\alpha$ -D-galactose and 5-deoxy-5-fluoro- $\alpha$ ,  $\beta$ -D-ribose. Taylor N. F., Kent P. W.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 872—875 (англ.)

Описан метод синтеза фторпроизводных углеводов при нагревании первичных мезиловых эфиров с безводн.  $\text{KF}$  в среде этиленгликоля. 15 г 1:2; 3:4-дизопропилиден-6-мезил-D-галактозы, 15 г  $\text{KF}$ , 150 мл гликоля осторожно кипятят 75 мин., после выливания в воду извлекали эфиром, выход 5,6 г 6-дезоксид-6-фтор-1:2; 3:4-дизопропилиден-D-галактозы (I). Аналогично из 2:3-изопропилиден-5-мезил- $\beta$ -D-метилрибофуранозид (II) получен 5-дезоксид-5-фтор-2:3-изопропилиден- $\beta$ -D-метилрибофуранозид (III), выход 60%, и из 3:5-бензилиден-1:2-изопропилиден-6-мезил-D-глюкофуранозид — 6-дезоксид-6-фтор-3:5-бензилиден-1:2-изопропилиден-D-глюкофуранозид (IV); в последнем случае р-цию продолжают 2,5 мин. Если р-цию вести в среде  $\text{CH}_3\text{OH}$ , одновременно образуются метоксильные производные. Из I, III, IV получены дезоксифторуглеводы и др. производные. I, т. кип. 70—72°/0,015 мм,  $n_D^{20}$  1,4475,  $[\alpha]_D^{25}$  -51,4° (с 1,284, хлф.); II, т. пл. 82° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25}$  -56,7° (с 1,2;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), получен из 2:3-изопропилиден- $\alpha$ ,  $\beta$ -D-метилрибофуранозид; III, т. кип. 32°/0,025 мм,  $n_D^{20}$  1,4270,  $[\alpha]_D^{25}$  -91,9° (с 1,097, хлф.); 6-дезоксид-6-фтор- $\alpha$ -D-метилгалактопиранозид (V), т. пл. 139° (из ацетона-эф.),  $[\alpha]_D^{25}$  +194° (с 1,103; вода); тримезилат V, т. пл. 185° (из сп.); 6-дезоксид-6-фтор- $\alpha$ -D-галактопиранозид, т. пл. 160° (из сп.-эф.),  $[\alpha]_D^{25}$  +135° +76,5° (с 0,967; вода),  $R_f$  0,25 (бутанол-сп.-вода, 4:1:5); 2,5-ди-





чена возможность образования III путем эспимеризации. Доказательств, подтверждающих наличие в М связей 1,6 найдено не было. Часть I см. РЖХим, 1954, 28853. Е. Алексеева

61063. Изучение эфирного масла *Artemisia annua* L. I. Выделение нового сложного эфира. II. Структура L-β-артемизиевого спирта. Такэмото, Накадзима (Takemoto Tsunematsu, Nakajima Tadashi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 12, 1307—1309, 1310—1313 (японск.; рез. англ.)

I. Разгонкой на колонке Видмера 100 г эфирного масла *Artemisia annua* L. выделен новый сложный эфир  $C_{12}H_{20}O_2$  (I), выход 4%, т. кип. 74—76°/6 мм,  $n_D^{21} = 1,4549$ ,  $d_4^{21} 0,901$ ,  $[\alpha]_D^{21} -33,9^\circ$ . Гидролиз I кипячением (1 час) со спирт. КОН привел к L-β-артемизиевому спирту (II), т. кип. 71°/6 мм (после очистки через 3,5-динитробензоат),  $n_D^{20} 1,4640$ ,  $d_4^{20} 0,865$ ,  $[\alpha]_D^{20} -31,8^\circ$ ; фенилуретан, т. пл. 77—80°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 114—116° (из разб. ацетона),  $[\alpha]_D^{20} -62^\circ$  (с 6; ацетон), из щел. части выделена  $CH_3COOH$ , идентифицированная по n-бромфенацетилу эфиру, т. пл. 85—87°. Приведены ИК-спектры эфира I и спирта II.

II. Строение II как 3,3,6-триметилгептадиен-1,5-ола-4 подтверждено различными превращениями и окислением водн. р-ром  $KMnO_4$  с образованием ацетона и диметилмалоновой к-ты, т. пл. 193°; n-нитробензиловый эфир, т. пл. 82,5—84° (из разб. сп.). Гидрирование II в спирте с  $PtO_2$  привело к 3,3,6-триметилгептан-5-олу-4 (III), т. кип. 81—82°/11 мм,  $n_D^{25} 1,4539$ ,  $d_4^{25} 0,859$ ,  $[\alpha]_D^{25} -39,8^\circ$ ; 3,5-динитробензоат, т. пл. 92—93° (из разб. ацетона). Строение III подтверждено ИК-спектром, озонированием с образованием ацетона и окислением водн.  $KMnO_4$  до ацетона и диметилэтилуксусной к-ты (?); анилид, т. пл. 68°. Гидрирование II или III в лед.  $CH_3COOH$  с  $PtO_2$  дало 3,3,6-триметилгептанол-4 (IV), т. кип. 73—74°/8 мм,  $n_D^{25} 1,4361$ ,  $d_4^{25} 0,839$ ,  $[\alpha]_D^{25} -40,1^\circ$ ; 3,5-динитробензоат, т. пл. 88—89°. Окисление IV в лед.  $CH_3COOH$  посредством  $CrO_3$  (~20°, 12 час.) приводит к 3,3,6-триметилгептанолу-4, т. кип. 179—183°,  $n_D^{25} 1,4246$ ,  $d_4^{25} 0,829$ ; семикарбазон, т. пл. 139—140° (из разб. сп.). Дегидратация I перегонкой с йодом (100°/90—100 мм) дала 3,3,6-триметилгептадиен-1,4,6 (V), т. кип. 65—66°/35 мм,  $n_D^{25} 1,4677$ ,  $d_4^{25} 0,777$ , характеризован УФ-спектром. При нагревании с малеиновым ангидридом (80°, 30 мин.) V дает аддукт, т. пл. 43—50°, щел. омыление которого (20%-ный КОН, нагревание) привело к 3-(1,1-диметилпропенил)-5-метилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2 к-те, т-ра пл. 201—202° (с разложением; из ацетона).

Л. Яновская

61064. Исследование эфирного масла из *Mentha rotundifolia*. Часть II. Строение ротундифолон, нового терпенового кетона. Часть III. О продуктах восстановления ротундифолон алюмогидридом лития. Симидзу (Studies on the essential oil of *Mentha rotundifolia*. Part II. Structure of rotundifolone, a new terpene ketone. Part III. On the reduction products of rotundifolone with lithium aluminum hydride. Shimizu Sumio), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 21, № 2, 107—114; № 4, 258—259 (англ.)

II. Установлено, что ротундифолон (I) (см. часть I, РЖХимБх, 1958, 19492) представляет собой 1-метил-4-изопропилиден-1,2-эпоксидциклогексанон-3. I и дигидротундифолон (II) в кислой среде неустойчивы и изомеризуются соответственно в 1-метил-4-изопропилиденциклогексен-1-ол-2-он-3 (III) и диосфенон (IV). Окисление I посредством  $C_6H_5CO_3H$  приводит к 1-метил-4-изопропил-1,2-4,2'-диэпоксидциклогексанолу-3 (V), переходящему при кислотном гидролизе в 1-метил-4-изопропилициклогексантетрол-1,2,4,2'-он-3 (VI). Семик-

карбазон (OK) II дает при гидролизе, наряду с IV, фракцию (VII), нерастворимую в щелочи, и образующую при каталит. гидрировании 1-метил-4-изопропилициклогексантриол-1,2,3 (VIII). Восстановление I посредством  $LiAlH_4$  с последующим разложением  $H_2SO_4$  приводит к 1-метил-4-изопропилиденциклогександиолу-2,3 (IX); при разложении водой получается смесь стереоизомерных 1-метил-4-изопропилиденциклогександиолов-1,3 (Ха и Хб). При каталитич. гидрировании IX и Хб дают сиропообразные предельные диолы, тогда как Ха переходят в кристаллич. 1-метил-4-изопропилициклогександиол-1,3 (XI), образующийся также при восстановлении II посредством  $LiAlH_4$ . Вероятно, I идентичен ментглиоксалу (XII), выделенному из *Mentha viridis*. Предложенную ранее ф-лу XII автор считает ошибочной. Пробой смешения СК показано, что II идентичен окиси l-пиперитона, выделенной из *Mentha sylvestris* (РЖХим, 1957, 11887). 0,5 г масла, регенерированного из СК I (см. часть I), гидрируют с  $Pd/BaSO_4$ , продукт экстрагируют р-ром щелочи, при подкислении из щел. экстракта выпадает IV, выход 50 мг, т. пл. 82° (из разб.  $CH_3OH$ ). Из фракции, нерастворимой в щелочи, перегонкой (100—120°/6—7 мм) выделяют 1-метил-4-изопропилициклогександиол-1,2-он-3, выход 60 мг, т. пл. 85° (из петр. эф.). 532 мг I гидрируют с  $Pd/BaSO_4$  в  $CH_3OH$  (12°/701 мм) до II, т. кип. 90—95°/2,3 мм,  $[\alpha]_D^{15} -142,5^\circ$  (с 1,0),  $n_D^{27} 1,4607$ ,  $d_4^{27} 0,9842$ ; СК II, т. пл. 210° (из этилацетата). 1,7 г СК II кипятят 30 мин. с 1,5 г  $(COOH)_2$  в 50 мл воды. Обработкой продукта р-ции щелочью (как указано выше) выделяют IV и VII. При кипячении в нейтр. среде II не изменяется; при обработке к-тами переходит в IV, выход 20%. Гидрированием 0,5 г VII с  $PtO_2$  получают VIII, выход 220 мг, т. пл. 95° (из петр. эф.). 1,7 г СК I кипятят 1 час с 100 мл 5%-ной  $H_2SO_4$ . Перегонкой (90—100°/3 мм) выделяют изоротундифолон (XIII), выход 0,4 г, т. пл. 79° (из разб.  $CH_3OH$ ). При гидрировании с  $PtO_2$  XIII переходит в n-ментандиол-2,3. 0,8 г I окисляют  $C_6H_5CO_3H$  в  $CHCl_3$  (0°, 24 часа) до V, выход 0,5 г, т. пл. 78° (из эф. и n-гексана),  $[\alpha]_D^{10} -28,2^\circ$  (с 8,0). 0,5 г V перемешивают 3,5 часа при 25° с 100 мл 1%-ной  $H_2SO_4$ , эфиром извлекают (10 час.) VI, выход 0,2 г, т. пл. 136° (из эф.),  $[\alpha]_D^{15} -210^\circ$ . 0,75 г I восстанавливают  $LiAlH_4$  (0,5 г) в эфире (0°, 1 час; 10—15°, 10 час.; кипячение), добавляют воду, 10%-ную  $H_2SO_4$  (20 мл) и выделяют IX, выход 0,3 г, т. пл. 113° (из петр. эф.),  $[\alpha]_D^{10} -7,2^\circ$  (с 1,57). При аналогичном восстановлении, но с применением воды вместо  $H_2SO_4$ , из эфирного р-ра выпадает Ха, выход 50 мг, т. пл. 145° (из петр. эф.),  $[\alpha]_D^{10} -58,0^\circ$  (с 0,5; сп.). Из маточного р-ра выделяют Хб, выход 0,2 г, т. пл. 85° (из гексана). В тех же условиях 0,8 г II дают XI, выход 0,18 г, т. пл. 165° (из эф.-петр. эф.),  $[\alpha]_D^{25} -33,0^\circ$  (с 0,96), и масло (XIV), выход 0,25 г, т. кип. 115—125°/1—2 мм,  $[\alpha]_D^{25} +26,2^\circ$  (с 3,82),  $n_D^{27} 1,4662$ ,  $d_4^{27} 0,9715$ . При окислении VI и IX  $C_6H_5CO_3H$  выделен ацетон. XIV реагирует с 2 молями  $C_6H_5CO_3H$  и, по-видимому, представляет собой 1-метил-4-изопропилициклогександиол-2,3. Приведены кривые УФ-спектров I, V, VIII, IX, Хб, XI, данные об УФ-спектрах IV, XII, СК II и об ИК-спектре VI.  $[\alpha]_D$  определены в  $CH_3OH$ .

III. Окисление смеси Ха и Хб посредством  $CrO_3$  приводит к маслу, содержащему, в основном, 1-оксиментон и дегидратирующемуся при кипячении (1 час) с 10%-ной  $H_2SO_4$  с образованием dl-пиперитона, выход ~100%; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 118°; СК, т. пл. 214°.

Л. Бергельсон

61065. Синтез периллового спирта. Кергомар, Филибер-Бигу (Une synthèse de l'alcool perillique. Kergomard A., Philibert-Bigou J., m-m e), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 393—394 (франц.)

Кипячением 150 г окиси нопинена со смесью 75 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 75 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (12 час.) получают ди-ацетат оксипериллового спирта, переходящий при пиролизе в ацетат (I) периллового спирта (II), выход 40 г, т. кип. 120—130°/12 мм  $n_D^{20}$  1,4812,  $\alpha_D$  —47,68°,  $\alpha_B$  —93,18°. Наряду с I выделяют фракцию, содержащую митаналь, т. кип. 89—97°/12 мм. Щел. омылением I в спирте (2 часа) получают II, т. кип. 114—117°/12 мм,  $n_D^{10}$  1,5023,  $d_4^{20}$  0,9664,  $\alpha_D$  —70,45°,  $\alpha_B$  —136,22°. Р-р 21 г  $\text{CrO}_3$  в 43,2 мл 75%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют при охлаждении к р-ру 27 г II в 54 г лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Получают перилловый альдегид, т. кип. 99—108°/12 мм,  $\alpha_D$  —117°; семикарбазон, т. пл. 103,5—105°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 194—195°.

Л. Бергельсон

**61066. Изучение изотерпеноидов. II. Расщепление 1,8-окисного кольца в цинеоле. Огура, Наканиси, Янагида, Иноуэ (Ogura Isao, Nakanishi Ai, Yanagida Masae, Inoue Naoko), Якутаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1957, 77, № 12, 1355—1357 (японск.; рез. англ.)**

Исследована способность 1,8-окисного кольца в цинеоле (I) к расщеплению в кислых условиях. Смесью 20 г I и 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с определенным pH перемешивали при 50° в течение 16 час., причем кинетику для pH 1—2 снимали каждые 2 часа, а для pH 3—5 каждые 3 часа. Кол-во измененного I рассчитывали исходя из изменения т-ры плавления образующегося крепинеола (т. пл. 52,85°, т. кип. 173—174°,  $n_D^{25}$  1,4585,  $d_4^{25}$  0,9184). Установлено, что при более высокой т-ре и продолжительности р-ции кол-во I уменьшается не по прямой, а по кривой линии; йодное число соответственно увеличивается. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 66223.

С. Ананченко

**61067. Окисление  $\alpha$ -пиронена двуокисью селена. Захаревич, Узаревич (Utlenienie  $\alpha$ -pironenu dwutlenkiem selenu. Zacharewicz Witold, Uzarewicz Arkadiusz), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 729—730 (польск.; рез. франц.)**

При окислении  $\alpha$ -пиронена 0,5 моля  $\text{SeO}_2$  в спирте выделен непредельный спирт (I), неустойчивого строения, т. кип. 73—75°/7 мм  $[\alpha]_D^{20}$  +0,3,  $n_D^{20}$  1,5095,  $d_4^{20}$  0,9062. I дает дибромид, т. пл. 200,5—201,5°. С фталевым ангидридом образует фталат, т. пл. 172—173° (из  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ); бензоат I, т. кип. 116—120°/4 мм (разл.),  $n_D^{16}$  1,5396; ацетат, т. кип. 74—75°/13 мм,  $n_D^{15}$  1,5162,  $d_4^{18}$  0,9127.

R. Szczyński

**61068. Восстановление d-3,4-эпоксикарана алюминидом лития. Кучинский, Пентковский (O redukcji d-3,4-epoksykaranu wodorkiem litow-glinowym. Kuczyński Henryk, Piątkowski Krzysztof), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 59—69 (польск.; рез. нем., русск.)**

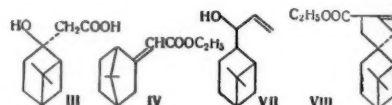
К р-ру 0,144 моля  $\text{LiAlH}_4$  в 180 мл эфира прибавляют постепенно 0,5 моля d-3,4-эпоксикарана,  $[\alpha]_D$  +14,38, кипятят 3 часа, охлаждают, разлагают водой и перегоняют с водяным паром. Дистиллят извлекают бензином, экстракт сушат и фракционируют. Из фракции с т. кип. 91—92°/15 мм (выход 61,7 г), после продолжительного стояния выделяется d-каранол-4 (I), т. пл. 32°,  $[\alpha]_D^{20}$  +22° (с 3,6; бзл.); n-нитробензоат, т. пл. 138°,  $[\alpha]_D^{20}$  +1,1° (с 3,5; сп.); фенилуретан, т. пл. 79—80°,  $[\alpha]_D^{20}$  +2,33 (с 7,7; бзл.). Легкость этерификации I говорит за э-положение OH-группы. Пиролизом при 180—190° метилксантогената I получают смесь углеводородов с т. кип. 66°/22 мм,  $n_D^{20}$  1,4748,  $d_4^{20}$  0,8643,  $[\alpha]_D^{20}$  +36°, в которой установлено наличие d<sup>3</sup>-карена (II), идентифицированного в виде нитролата, т. пл. 143° (разл.). Дегидратация I нагреванием (100°) с  $n\text{-C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$  в пиридине также дает смесь углеводородов с т. кип. 44°/8,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4736,  $d_4^{20}$  0,8633,  $[\alpha]_D^{20}$  +43,1°; содержит II и, возможно, d<sup>4</sup>-карен. Подробно

описывается способ получения  $\text{LiH}$  и  $\text{LiAlH}_4$ , и приводится рисунок реактора для получения  $\text{LiH}$ .

M. Kowalski

**61069. О нопинолуксусных кислотах. Вилкас, Абрахам (Sur les acides nopinolacétiques. Vilkas Michel, Abraham Nedumparambil A.), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 9, 1434—1436 (франц.)**

Описаны попытки синтеза транс-нопинолуксусной к-ты (I). При взаимодействии нопинона (II) с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$  образуется нопинен, выход 25%, однако  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  с II не реагирует. При дегидратации цис-нопинолуксусной к-ты (III) при помощи  $\text{POCl}_3$  в пиридине получается не ожидаемый этиловый эфир  $\beta$ -пиненкарбоновой-10 к-ты, а смесь  $\alpha,\beta$ -(IV) и  $\beta,\gamma$ -ненасыщ. эфиров, разделенных при гидролизе р-ром  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . При окислении IV (т. кип. 80°/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4990,  $\alpha_D$  +118,24°) n-нитробензойной к-той получают окись IV, т. кип. 90—91°/0,2 мм,  $n_D^{20}$  1,476,  $\alpha_D$  +34,66°, восстановленную в  $\beta$ -гликоль, который при щел. окислении  $\text{KMnO}_4$  дает  $\beta$ -оксикислоту  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (V), т. пл. 138—140°,  $\alpha_D$  +23,24° (с 9; сп.).



При дегидратации V при помощи  $\text{POCl}_3$  в пиридине образуется ненасыщ. к-та, т. пл. 174—175°,  $\alpha_D$  +195,7° (с 9; хлф.), дающая при озонировании  $\alpha$ -фенхонмафорон, а не II. Взаимодействием  $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$  с окисью  $\beta$ -пинена (VI) получают вторичный спирт (VII), т. кип. 60°/0,01 мм,  $n_D^{18}$  1,499,  $d_4^{18}$  0,9788,  $\alpha_D$  —27,64° (с 10; хлф.), который при окислении  $\text{CrO}_3$  дал  $\alpha,\beta$ -ненасыщ. кетон с  $\lambda_{\text{max}}$  (сп.) 246 мμ (с 5,690). При взаимодействии  $\text{CHNa}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  с VI образуется лактоноэфир (VIII),  $\nu$  1740  $\text{cm}^{-1}$  и 1780  $\text{cm}^{-1}$ , омыленный в лактонокислоту, выход 5%, т. пл. 140—142°,  $\alpha_D$  —12,8° (с 2,5; сп.). Малый выход лактонокислоты не позволяет получить кислоту I и этим путем.

M. Бурмистрова

**61070. О диеновом синтезе ацетатов 2-метилдегидронорборнеола. Зависимость пространственного течения реакции от температуры. Мьялкёнен, Тойвонен (Über die Diensynthese des 2-Methyldehydro-norbornylacetats; Abhängigkeit des sterischen Verlaufes der Synthese von der Temperatur. Mäklönen Pentti, Toivonen N. J.), Suomen kem., 1958, 31, № 1, B146—B148 (нем.)**

Показано, что при присоединении  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$  (I) к циклопентадиену (II) т-ра р-ции сильно влияет на соотношение образующихся экзо- и эндо-изомеров ацетатов 2-метилдегидронорборнеола (соответственно III и IV). 1,54 моля I и 1 моль II нагревали в автоклаве 16 час. при заданной т-ре. Из продукта р-ции фракционированием в атмосфере  $\text{N}_2$  выделяли смесь III и IV (выход 2,8—3,7%, т. кип. 74—79°/14 мм), которую омылением KOH превращали в смесь экзо- и эндо-2-метилдегидронорборнеолов (V и VI), т. кип. 65—69°/14 мм. Смесь V и VI частично перегоняли и охлаждением остатка выделяли V, т. пл. 54,8—55,8° (возогнан в вакууме). Согласно данным УФ-спектров содержание V в смеси V и VI составляет 8,5% при т-ре р-ции 160—165° и 38% при 181—185°. Кол-во выделенного V составляет 2% при т-ре р-ции 169—175° и 23% при 182—189°. При нагревании смеси III и IV, содержащей 8% III, 16 час. при 184—186° наблюдается увеличение относительного содержания III до 28%.

В. Коптюк



61071. Реакция камфена с димерной двуокисью азота. Стивенс (Reaction of camphene and dinitrogen tetroxide. Stevens T. E., Chemistry and Industry, 1957, № 47, 1546—1547 (англ.).

(±)-Камфен (I) присоединяет  $N_2O_4$  (атмосфера  $N_2$ , 5°, 2 часа, продукты разделяют хроматографированием на  $SiO_2$ ) с образованием (±)-ω-нитрокамфена (II), выход 5%, т. пл. 64—65°, 3-(нитрометил)-3-нитрокамфениллана (III), выход 30%, т. пл. 141—143°, 3-(нитрометил)-3-оксикамфениллана (IV), выход 35%, т. пл. 37—39°, и следов 10-нитро-2-нитратокамфана (V). При обработке водно-спирт. р-ром КОН III и IV переходят в II с выходом 59 и 56% соответственно. Аналогичная обработка неочищ. смеси продуктов, образующейся при р-ции  $N_2O_4$  с I, приводит к II с выходом 40%. При проведении р-ции I с  $N_2O_4$  в эфирном р-ре в присутствии  $O_2$  и хроматографировании продуктов р-ции на силикагеле получены V, выход 5%, т. пл. 97—98°, и нитрометил-(3-изопропилиденциклопентил)-кетон (VI), выход 22%, т. пл. 76—77°; пиперидиновая соль, т. пл. 118—119°. Около 30% продуктов р-ции состоит из неидентифицированных нитро-кислот. При обработке неочищ. реакционной смеси посредством КОН выделяют с выходом 6% II, что указывает на присутствие III и IV. К-соль V при подкислении переходит в 10,10-динитро-2-оксикамфан, т. пл. 157—158°. При кипячении со спирт. щелочью VI превращается в 3-изопропилиденциклопентилкарбоную к-ту (VII), т. пл. 50—51°, идентичную с камфоциклопентановой к-той, полученной ранее (Semmler, F. W., Ber., 1909, 42, 246) озонлизом I и гидролизом нитрила, образующегося при р-ции камфенилоксида с  $CH_3COCl$ . Строение VII подтверждено озонированием с образованием циклопентанон-3-карбоновой к-ты, т. пл. 60—62°. По мнению авторов, влияние  $O_2$  на р-цию I с  $N_2O_4$  сводится к образованию промежуточного α-нитроперекисного радикала или α-нитропероксинитрата. Приведены данные об УФ-спектрах VI в среде спирта и водно-спирт. р-ра NaOH.

Л. Бергельсон

61072. Экстрактивные вещества из ядровой древесины калифорнийского кедра *Libocedrus decurrens* Torrey. V. Синтез либоцедрола. Заважин, Андерсон (Extractive components from incense cedar heartwood. V. (Libocedrus decurrens Torrey). Synthesis of libocedrol. Zavarin Eugene, Anderson Arthur B., J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1122—1124 (англ.).

Строение либоцедрола (I) (см. РЖХим, 1958, 33957) доказано его синтезом из *n*-метокситимола. I, которому приписано строение 2-окси-4',5'-диметокси-5',6'-диметил-2',3'-дизопропилиденфенилового эфира, является первым природным фенольным продуктом, содержащим углеродный скелет *n*-димола. К смеси 96 г гидро-тимохинона, т. пл. 142—143°, и 3,5 г  $NaHCO_3$  в 400 мл 10%-ного NaOH прибавляют в токе  $N_2$  90 г  $(CH_3)_2SO_4$  (10 порций), после прибавления каждой порции смесь экстрагируют  $CHCl_3$ , извлеченный продукт обрабатывают в среде петр.-эфира 10%-ным NaOH. Из органич. слоя выделяют 11,4 г диметилгидротимохинона, т. кип. 70—90°/0,03 мм,  $n_D^{24}$  1,5119. Продукт, полученный при подкислении щел. р-ра, растворяют в 400 мл петр. эфира. При —5° выпадает 26,4 г *n*-метоксикарвакрола (II), т. пл. 63—64°. Бензоилированием остатка получают 37,4 г бензоата (III) *n*-метокситимола (IV фенол), т. пл. 85—86° (из  $CH_3OH$ ). Омылением смеси, выделенной из маточного р-ра, получают еще 9,5 г II и 8,3 г III. К смеси 2,107 г IV,  $n_D^{24}$  1,5228, 50 мл 8%-ного NaOH и 50 мл  $CCl_4$  прибавляют по каплям (1 час, 20 капель в 1 мин.) р-р 5 г  $K_3Fe(CN)_6$  в 100 мл воды. После подкисления HCl (к-той) из органич. слоя получают 1,273 г комплекса I с IV, т. пл. 90—91° (из петр. эф.), из которого выделяют I (см. ссылку выше),

выход 49%, т. пл. 86—87°, идентичный природному в-ву. *n*-Нитробензоат I, т. пл. 174—175° (из  $CH_3OH$ ); бензоат, I, т. пл. 137—138°. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 44676.

Г. Сегаль

61073. Исследования пространственного течения катализируемой кислотами циклизации терпеноидных полиенов. Сообщение 3. Стереохимия бициклофарнезиловых кислот. Штадлер Эшенмозер, Шинц, Сторк (Untersuchungen über den sterischen Verlauf säurekatalysierter Cyclisationen bei terpenoiden Polyenverbindungen. 3. Mitteilung. Zur Stereochemie der Bicyclofarnesylsäuren. Stadler P. A., Eschenmoser A., Schinz H., Stork G., Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2191—2198 (нем.).

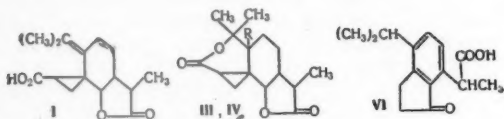
Вопреки ранее опубликованным данным установлено, что бициклофарнезиловые к-ты (I) (Caliezi A., Schinz H., Helv. chim. acta, 1949, 32, 2556; 1950, 33, 1129; 1952, 35, 1637) представляют собой производные *транс*-декалина. Метиловый эфир α-I восстанавливают  $LiAlH_4$  до α-бициклофарнезола (II). Встречный синтез II осуществлен из 1β-оксиметил-5,5,9β-триметил-*транс*-декалола-2β (III) (РЖХим, 1958, 46901), моноацетат которого (IV) при окислении посредством  $CrO_3$  дает 1β-ацетоксиметил-5,5,9β-триметил-*транс*-декалол-2 (V). Р-ция V с  $CH_3MgI$  приводит к 1β-оксиметил-2α,5,5,9β-*транс*-декалолу-2 (VI), переходящему при дегидратации в II. Поскольку при превращении III в II конфигурация при  $C_{(1)}$  не изменяется,  $COOH$ -группа в α-I должна занимать *цис*-положение по отношению к ангулярной  $CH_3$ -группе при  $C_{(9)}$ . II имеет т. пл. 63—64° (из водн. ацетона и возгонка при 60°/0,01 мм); *n*-нитробензоат, т. пл. 99—100° (из водн. ацетона); аллофранат, т. пл. 179—181°. Ацетилированием 1,455 г III [65 мл пиридина, 0,66 г  $(CH_3CO)_2O$ , 25°, 15 час.] получают IV, выход 76%, т. пл. 63—64° (из гексана, затем возгонка при 60°/0,01 мм). К р-ру 0,33 г III в 5 мл лед.  $CH_3COOH$  добавляют при 20° 4 мл 1 н. р-ра  $CrO_3$  в 80%-ной  $CH_3COOH$ , нагревают 1 час до 80° и выделяют V (0,32 г) в виде масла; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 187—189° (из хлф.- $CH_3OH$ ). При перегонке в высоком вакууме V частично отщепляет  $CH_3COOH$ , 0,31 г неочищ. V в 30 мл эфира добавляют при 20° к избытку эфирного р-ра  $CH_3MgI$ , кипятят 1 час., разлагают сегнетовой солью и выделяют VI, выход 67%, т. пл. 133—134° (из бzl.-гексана, возгонка при 100°/0,03 мм). Р-р 438 мг VI в 10 мл 98%-ной  $HCOOH$  выдерживают 1 час. при 25°,  $HCOOH$  отгоняют в вакууме, добавляют р-р 1 г КОН в 10 мл воды и 90 мл  $CH_3OH$ , выдерживают 15 час. при 20°, продукт р-ции (378 мг) хроматографируют на  $Al_2O_3$ . Смесь петр. эфир- $C_6H_6$  (5:1—2:1) вымывают II, выход 67%. Приведена кривая ИК-спектра II и данные об ИК-спектрах IV—VI. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 50478.

Л. Бергельсон

61074. Строение фотосантоновой кислоты. Бартон, Мейо, Мохаммед Шафик (The constitution of photosantonic acid. Barton D. H. R., Mayo P. de, Mohammed Shafiq, Proc. Chem. Soc., 1957, Dec., 345—346 (англ.).

Предложена структурная ф-ла фотосантоновой к-ты (I). Этиловый эфир I дает с моноадфталевой к-той (II) окись, т. пл. 87—90°,  $[α]_D +10°$ . При озонлизе фотосантонина или соответствующей оксикислоты (т. пл. 138°,  $[α]_D -24°$ ) выделен ацетон, что указывает на наличие изопропилиденной группы. Бромирование I приводит к бромлактону (III  $R = Br$ ), т. пл. 173—177° (разл.),  $[α]_D +30°$ , строение которого подтверждается ИК-спектром. III не озонируется; при действии  $Zn$  и  $CH_3COOH$  переходит в I. Окись фотосантонина превращается при обработке  $BF_3$  в орто-эфир, т. пл. 167—169°,  $[α]_D +98$ , переходящий при действии водн. минер. к-т в оксилактон (IV  $R = OH$ ),

т. пл. 172—175°,  $[\alpha]_D +41^\circ$ . IV образуется также при окислении I посредством II. Дегидратация IV ( $\text{SOCl}_2$ — $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ) приводит к ангидросоединению с т. пл. 137—139°,  $[\alpha]_D +88^\circ$ , не образующему  $\text{CH}_2\text{O}$  при озонлизе.

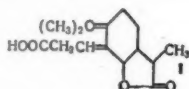


Эти данные показывают, что I содержит только одну двойную связь и, следовательно, два карбоциклических кольца. Рацемич. дегидрофотосантоновая к-та (V), являющаяся  $\alpha$ -(3-карбоксиэтил-4-изопропилфенил)-пропионовой к-той, при циклизации в кислой среде переходит в инданон (VI), т. пл. 111—112°,  $[\alpha]_D \pm 0$  (строение подтверждено ИК-спектром). Восстановлением VI посредством  $\text{NaBH}_4$  получают оксикислоту, т. пл. 119—124°, циклизующуюся при нагревании с образованием некристаллич.  $\delta$ -лактона, т. кип. 154°/10<sup>-3</sup> мм. На этом основании предложена новая ф-ла V. Определением C— $\text{CH}_3$  групп по Куну—Роту установлено наличие двух  $\text{CH}_3$ -групп в I и трех  $\text{CH}_3$ -групп в фотосантонине.  $[\alpha]_D$  определены в  $\text{CHCl}_3$ .

Л. Бергельсон

**61075. Структура фотосантоновой кислоты.** Тамелен, Левин, Бреннер, Волинский, Олдрич (The structure of photosantonin acid. Tamelen E. E. van, Levin S. H., Brenner G., Wolinsky J., Aldrich P.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 501—502 (англ.)

Предложена ф-ла фотосантоновой к-ты (I). Циклодегидратация «дегидрофотосантоновой к-ты» [ $\alpha$ -(3-карбоксиэтил-4-изопропилфенил)-пропионовой к-ты]

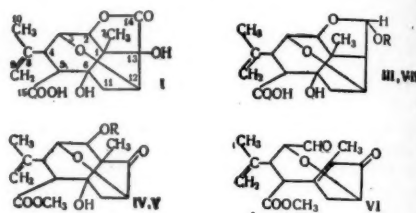


действием  $\text{HF}$  приводит к инданону  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (II), т. пл. 111—112,5°. Изучением спектра ядерного магнитного резонанса установлено наличие в I  $\text{CH}_3$ -группы, трех  $\text{CH}$ -групп, входящих в лактонное кольцо (подтверждено также ИК-спектром), и тризамещ. двойной связи. При озонировании I в  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  при  $t = -78^\circ$  выделен ацетон. Озонид дает при восстановлении  $\text{Zn}$ -пылью  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , а при окислении малоновую к-ту. Приведены данные об ИК-спектре II. Л. Бергельсон

**61076. Пикротоксин. Часть VI. Пикротоксиновая кислота и ее производные.** Беркхилл, Холкер, Робертсон, Тейлор (Picrotoxin. Part VI. Picrotoxic acid and its derivatives. Burkhill P. I., Holker J. S. E., Robertson Alexander, Taylor J. H.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4945—4952 (англ.)

Уточнены строение и стереохимия пикротоксиновой к-ты (I); образование I из пикротоксина (II) подтверждает структурные построения Конроя (РЖХим, 1958, 28914) для  $\beta$ -бромпикротоксиновой к-ты, если для II принять аналогичное пространственное строение. По-видимому, при щел. обработке II раскрывается лактонное кольцо между  $\text{C}_{(3)}$  и  $\text{C}_{(5)}$  и образующаяся оксикислота переходит в I по внутримолекулярному механизму  $\text{S}_\text{N}-2$ . При восстановлении  $\text{KBH}_4$  метиловые эфиры (МЭ) I и дигидро-I (ДГ-I) образуют соответственно МЭ пикротоксоловой к-ты (III к-та) и МЭ ДГ-III. Окислением их ( $\text{NaJO}_4$ ) получены соответственно кетоформаты (IV и ДГ-IV), гидролизуемые образованием кетоспиртов (V и ДГ-V). Дегидратация IV или V приводит к ангидросоединению  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (VI); из ДГ-IV или ДГ-V образуется соот-

ветственно ДГ-VI. При этом, по-видимому, в случае V и ДГ-V протекают ретро-альдольные конденсации и дегидратации, а в случае IV и ДГ-IV ранее происходит гидролиз группы  $\text{OSHO}$ . Моноацетат МЭ I, т. пл. 156—157°; моноацетат МЭ ДГ-I, т. пл. 170—171° (оба из этилацетата-птр. эф.). К р-ру 7 г МЭ I в 80 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 80 мл воды прибавляют при 45° р-р 3,5 г  $\text{KBH}_4$  в 15 мл воды, через 24 часа ( $\sim 20^\circ$ ) вводят 50 мл 2 н.  $\text{HCl}$ , упаривают в вакууме, твердый продукт р-ра растворяют в 75 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , кипятят (2 часа) с р-ром 30 г маннита в 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (для удаления  $\text{B}$ -соединений), нейтрализуют  $\text{NaHCO}_3$ , экстрагируют эфиром МЭ III,  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , выход 3 г, т. пл. 166,5—170° (из воды),  $[\alpha]_D^{25} +125^\circ$  (с 1,06, сп.); диацетат, т. пл. 178—180° (из этилацетата-птр. эф.). Взаимодействие МЭ III



III R=H, IV R=CHO, V R=H, VII R=CH<sub>3</sub>

с  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{HCl}$  или  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  +  $\text{K}_2\text{CO}_3$  приводит к МЭ о-метилпикротоксоловой к-ты (VII к-та), т. пл. 155,5—157°; ацетат, т. пл. 144—146° (оба из этилацетата-птр. эф.). Гидролизом МЭ VII (0,5 н.  $\text{NaOH}$ ) получена VII, т. пл. 221—222,5° (из бзл.-этилацетата). Из МЭ ДГ-I действием  $\text{KBH}_4$  или гидрированием с Pt в этилацетате, получают МЭ ДГ-III, т. пл. 157—161° (из этилацетата); диацетат, т. пл. 180—181° (из этилацетата-птр. эф.). Из 4,5 г МЭ III в 40 мл воды + 3,5 г  $\text{NaIO}_3$  в 18 мл воды ( $\sim 20^\circ$ ) образуется IV,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7$ , выход 1,3 г, т. пл. 185—202° (разл.), при обработке (10 дней, 20°) разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3:100) дает V,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , выход 0,35 г (из 0,5 г IV), т. пл. 167—172° (оба из этилацетата),  $[\alpha]_D^{25} +137^\circ$  (с 0,90, сп.); моноацетат, т. пл. 135—138° (из этилацетата-птр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 228—233° (разл.; из сп.). Аналогично получены ДГ-IV, т. пл. 208—211° (разл.), и ДГ-V, т. пл. 200—204°,  $[\alpha]_D^{25} +114^\circ$  (с 1,23, сп.); ацетат, т. пл. 184—187° (все из этилацетата); ДНФГ, т. пл. 233—234° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Обработка 0,1 г V 25 мл кипящей воды (40 мин.) приводит к VI, выход 80 мг, т. пл. 150—152° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), он же образуется из IV (3,5 часа); ДНФГ VI, т. пл. 240—251° (разл.; из хлф. сп.); диоксим VI, т. пл. 214—216° (разл.; из сп.). Аналогично получен ДГ-VI, т. пл. 161—162° (из птр. эф.); ДНФГ, т. пл. 221—223° (разл.; из хлф. сп.); диоксим, т. пл. 204—206° (разл.; из сп.). Приведены данные УФ- и ИК-спектров IV, V, VI, ДГ-IV, ДГ-V, ДГ-VI; УФ-спектра ДНФГ VI и ИК-спектров МЭ I и МЭ III. Часть V см. РЖХим, 1958, 28913.

**61077. К изучению тритерпенов. Сообщение 193. Синтез ( $\pm$ )-транс-4,4,7,9-тетраметил-3 $\beta$ -оксидекалон-8. Кальвода, Лёффель (Zur Kenntnis der Triterpene. 193. Mitteilung. Synthese von ( $\pm$ )-trans-4,4,7,9-Tetramethyl-3 $\beta$ -hydroxy-decalon-(8). Kalvoda J., Loeffel H.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2340—2353 (нем.; рез. англ.)**

Исходя из  $\Delta^4$ -9-метилокталиндиона-3,8 (I) синтезирован ( $\pm$ )-транс-4,4,7,9-тетраметил-3 $\beta$ -оксидекалон-8 (II), левовращающая форма которого ранее была получена деградацией  $\alpha$ -амирина (Ruegg R. и др., Helv. chim. acta, 1950, 33, 889). В качестве побочных продуктов при синтезе II выделены ( $\pm$ )-цис-4,4,7,9-тетраметил-

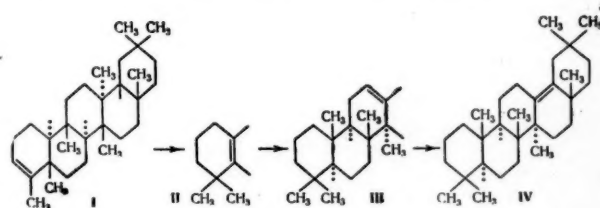


За-оксидекалон-8 (III), ( $\pm$ )-*транс*-4,4,9-триметил-За-оксидекалон-8 (IV) и ( $\pm$ )-*цис*-4,4,9-триметил-3 $\beta$ -оксидекалон-8 (V). 8-этиленкеталь I (VI) при метилировании переходит в 8-этиленкеталь ( $\pm$ )- $\Delta^{5(10)}$ -4,4,9-триметил-октальдион-3,8 (VII), восстанавливающийся  $\text{LiAlH}_4$  в смесь этиленкетали  $\Delta^{5(10)}$ -4,4,9-триметил-3 $\beta$ -оксидекалона-8 (VIII) и 3 $\alpha$ -эпимера VIII (IX). При гидролизе, ацетилировании, каталитич. гидрировании и последующем омылении VIII и IX дают соответственно смесь V и *транс*-изомера V (X) и смесь IV и *цис*-изомера IV (XI). Метилирование ацетатов X и XI и последующее омыление приводят соответственно к II и III. Р-р 6 г I, 10 мл  $(\text{CH}_3\text{OH})_2$  и 100 мг  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  в 160 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 2 часа 15 мин. с водоотделителем (т-ра бани  $-120^\circ$ ), продукты р-ции хроматографируют в смеси петр. эфир- $\text{C}_6\text{H}_6$  (4:1) (здесь и далее хроматографирование на нейтр.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Тем же р-рителем вымывают диэтиленкеталь I, выход 1,08 г, т. пл.  $92-93^\circ$  (из гексана), смесь петр. эфир- $\text{C}_6\text{H}_6$  (1:1) и чистым  $\text{C}_6\text{H}_6$  вымывают VI, выход 4,12 г, т. кип.  $124^\circ/0,1$  мм (разл.),  $n_D^{20}$  1,5370; семикарбазон, т. пл.  $203-204^\circ$  (в вакууме; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Смесь  $\text{C}_6\text{H}_6$ -эфир вымывают еще 0,22 г неочищ. VI, а смесь эфир- $\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1) вымывают 1,25 г неидентифицированных в-в. При проведении р-ции кетализации в течение 1 часа после дикетала I тем же р-рителем вымывают 3-этиленкеталь I, т. пл.  $61-62^\circ$  (из гексана). К р-ру 7 г K в 150 мл *трет*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$  добавляют при  $0^\circ$  в атмосфере азота 4,7 г VI в 15 мл *трет*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$  и затем (30 мин.) 50 г  $\text{CH}_3\text{J}$ , выдерживают 3 дня при  $20^\circ$ , продукт р-ции хроматографируют в петр. эфире- $\text{C}_6\text{H}_6$  (1:1). Тем же р-рителем вымывают VII, т. кип.  $110^\circ/0,05$  мм,  $n_D^{20}$  1,510, 7,33 г VIII восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  (3 г) в эфире (кипчение 3 часа;  $20^\circ$ , 15 час.), продукт хроматографируют в петр. эфире- $\text{C}_6\text{H}_6$  (1:1). Тем же р-рителем вымывают IX, выход 2,3 г, т. пл.  $147-148^\circ$  (из гексана), а вымыванием  $\text{C}_6\text{H}_6$  выделяют VIII, выход 2 г, т. пл.  $86,5-87^\circ$  (из гексана). Р-р 1,086 г VIII в 120 мл 90%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают 40 мин. на водяной бане, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, продукт р-ции выдерживают 14 час. при  $20^\circ$  с 15 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 5 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , образовавшийся ацетат (1,087 г) гидрируют с  $\text{PtO}_2$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , аморфный продукт гидрирования (1,103 г) окисляют 6,7%-ным р-ром  $\text{CrO}_3$  в 90%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $20^\circ$ , 4 часа) и хроматографируют в петр. эфире. Петр. эфиром вымывают ацетат V, выход 179 мг, т. пл.  $53,5-54,5^\circ$  (из гексана; затем возгонка при  $100^\circ/0,02$  мм), а смесь петр. эфир- $\text{C}_6\text{H}_6$  вымывают ацетат X, выход 0,6 г, т. пл.  $93,5-94,5^\circ$  (из гексана; затем возгонка). Аналогично 559 мг IX дают ацетат IV, выход 90 мг, т. пл.  $102-103^\circ$  (из гексана), и ацетат XI, выход 430 мг, т. пл.  $99-99,5^\circ$  (из гексана; затем возгонка). Омылением ацетатов (5%-ный р-р КОН в водн. спирте, нагревание 1 час на водяной бане; продукт р-ции очищают хроматографированием в  $\text{C}_6\text{H}_6$ -петр. эф. 1:1) получают соответственно: V, т. пл.  $138-139^\circ$  (из гексана); X, т. кип.  $118^\circ/0,02$  мм, т. пл.  $74^\circ$  (из гексана); IV, масло, т. кип.  $115^\circ/0,05$  мм, и XI, т. пл.  $88,6-89^\circ$  (из гексана). К р-ру 0,7 г  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют в атмосфере  $\text{N}_2$  3 мл  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ , перемешивают 30 мин., добавляют р-р 213 мг ацетата X, продукт р-ции ацетилируют  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}, (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}, 20^\circ, 16 \text{ час.}]$ , образовавшийся ацетат гидрируют с  $\text{Pd/C}$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и продукт р-ции хроматографируют. Вымыванием петр. эфиром и смесями петр. эфира с  $\text{C}_6\text{H}_6$  выделяют ацетат II, выход 180 мг, т. пл.  $98-98,5^\circ$  (из гексана). Аналогично 115 мг ацетата XI превращают в ацетат III, выход 112 мг, в виде масла с т. кип.  $105^\circ/0,05$  мм,  $n_D^{20}$  1,490. Омылением ацетатов II и III (5%-ный р-р КОН в водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , кипячение 1 час; продукт очищают хроматографированием, вымывают смесями петр. эф.- $\text{C}_6\text{H}_6$ ) по-

лучают соответственно II, т. кип.  $110^\circ/0,02$  мм, т. пл.  $111,5-112^\circ$  (из гексана), и III, т. пл.  $129^\circ$  (из гексана). К р-ру 10 мг II в 5 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют 0,7 мл 0,67%-ного р-ра  $\text{CrO}_3$  в 90%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , выдерживают 5 час. при  $20^\circ$ , избыток  $\text{CrO}_3$  разрушают  $\text{CH}_3\text{OH}$ , хроматографированием продукта р-ции (вымывают смесью петр. эф.- $\text{C}_6\text{H}_6$ , 4:1) выделяют ( $\pm$ )-*транс*-4,4,7,9-тетраметилдекалиндион-3,8, выход 8,5 мг, т. пл.  $68-69^\circ$  (XII). В тех же условиях 10 мг III дают ( $\pm$ )-*цис*-4,4,7,9-тетраметилдекалиндион-3,8, т. кип.  $95^\circ/0,04$  мм. ИК-спектры II и XII не отличаются от спектров соответствующих оптически деятельных препаратов, полученных ранее из  $\alpha$ -амирина (приведены кривые). Приведены данные об ИК-спектрах III-V, VII, X, XI, 3-этиленкетала I, ацетатов II, IV, V, X, XI и об УФ-спектрах VI. Сообщение 192 см. РЖХим, 1957, 4523. Л. Бергельсон

61078. Тритерпены ряда фриделана. Часть III. Направление фриделе-олеаненовой перегруппировки. Кортни, Гаскойн, Шумер (Triterpenes of the friedelane series. Part III. The course of the friedelene-oleanene rearrangement. Courtney J. L., Gascoigne R. M., Szumer A. Z.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 881-886 (англ.)

Поляриметрически, в различных условиях, исследованы продукты, образующиеся при фриделе-олеаненовой перегруппировке, и показано, что эта перегруппировка включает следующие три ступени: 1) превращение  $\Delta^3$ -фриделена (I) в  $\Delta^{5(10)}$ -глутинен (II); 2) превращение II в  $\Delta^{12}$ -олеанен (III) и 3) превращение III в смесь  $\Delta^{13(18)}$ -олеанена (IV) и  $\Delta^{12}$ -18а-олеанена (V). Присутствие  $\Delta^{14}$ -тараксерена (VI) при превращении II в III не было обнаружено обычными методами, вероятно из-за высокой скорости превращения VI в III.



Приведенные термодинамич. рассуждения, основанные на конформационном анализе, показывают также, что образующиеся промежуточные продукты, должны очень легко в этих же условиях изменяться дальше. Превращение I в III доказывает идентичность конфигураций при  $\text{C}_{18}$  в фриделане и олеанане и подтверждает предложенное ранее (РЖХим, 1956, 25766, 29121, 29122; 1957, 11831, 34505) *цис*-сочленение для колец D/E. Смесь 20 г фриделана, 400 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 20 г  $\text{LiAlH}_4$  и 1 л эфира кипятят 8 час., полученный эфирфриделанол (19 г) растворяют в 1,5 л пиридина, прибавляют 150 мл  $\text{POCl}_3$ , оставляют на 12 час., кипятят 5 мин. и после обработки получают 14 г I, т. пл.  $253-256^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} +59^\circ$  (с 0,5). В р-р 3 г I в 2 л кипящей  $\text{CH}_3\text{COOH}$  пропускают 1 час ток  $\text{HCl}$  и после обработки выделяют II, т. пл.  $226-227^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} -42^\circ$  (с 0,9), а также смесь IV и V. При пропускании тока  $\text{HCl}$  7 час. в кипящий р-р 3 г I в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуется III, т. пл.  $160-161^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} +96^\circ$  (с 1,0), строение которого доказано окислением  $\text{SeO}_2$  в  $\Delta^{11,13(18)}$ -олеандион, т. пл.  $215-217^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} -66^\circ$  (с 0,7). III можно также выделить из маточных р-ров при получении II. При окислении тараксерина  $\text{CrO}_3$  получается тараксерон, т. пл.  $241-244^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} +10^\circ$  (с 2,0). При восстановлении 190 мг последнего по Кижнеру с  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  (16 час.,  $200^\circ$ ) получается 130 мг VI, т. пл.  $242-244^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} +3^\circ$  (с 1,0). При пропускании

тока HCl в р-р VI в  $\text{CHCl}_3$  в течение 3 мин. образуется количественно III. Часть II см. РЖХим, 1957, 14833.

С. Ананченко

**61079. Изучение выжимок клюквы. II. Окситерпеновые кислоты  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$  из клюквенных отходов.** Лааксо (Studies in cranberry wastes. II. Hydroxytriterpene acids,  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$  from cranberry wastes. Laakso Perttu V.), Suomen kem., 1958, 31, № 1, B103—B106 (англ.)

Исследованы четыре окситерпеновые к-ты  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ , выделенные из мякоти клюквы. Установлено, что так называемая  $\alpha$ -кранберровая к-та (I) идентична с урсоловой (II), а  $\beta$ -кранберровая к-та (III) с олеанолевой (IV). Различие в т-рах плавления некоторых производных, например ацетатов хлорангидридов, объясняется тем, что II и IV встречаются в различных стереоизомерных формах.  $\gamma$ -Кранберровая к-та (V) является новой к-той, а  $\delta$ -кранберровая к-та (VI) гидратной формой I. Это доказано тем, что отщепление воды проходит при жестких условиях, а I и ее производные не дают в обычных условиях гидратных форм. II получена из листьев местной ягоды (bearberry), т. пл. 283—285°, ацетат т. пл. 292—294°, ацетат хлорангидрида, т. пл. 224—226°; I, т. пл. 283—285°, ацетат, т. пл. 294—296°, метиловый эфир, т. пл. 170—171°, ацетат хлорангидрида, т. пл. 208—212°, при перекристаллизации из лигроида, т. пл. 192—194° (разл.). При восстановлении 2 г метилового эфира I  $\text{LiAlH}_4$  в эфире (20°, 12 час.) получается 1,8 г  $\alpha$ -кранберридиола (VII), т. пл. 227—229°, диацетат [ширидин,  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , кипячение 5 мин., 24 часа, 20°], т. пл. 153—154°; III, т. пл. 302—304°, ацетат, т. пл. 266—267°, метиловый эфир, т. пл. 198—200°; при восстановлении последнего  $\text{LiAlH}_4$  образуется  $\beta$ -кранберридиол, т. пл. 229—231°, диацетат, т. пл. 184—186°, ацетат хлорангидрида III, т. пл. 201—203° (разл.). V имеет т. пл. 274—276°, ацетат, т. пл. 163—165°. При действии  $\text{SOCl}_2$  на ацетат V (60°, 30 мин.) получается в-во  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{OCl}_2$ , т. пл. 110—115°. Кипячением V с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (15 час.) получен диацетат V, т. пл. 293—295°. VI имеет т. пл. 268—272°, ацетат, т. пл. 187—189°, метиловый эфир I, т. пл. 192—196°; при восстановлении последнего  $\text{LiAlH}_4$  с последующим высушиванием продукта при 140° образуется VII. При возгонке VI получается I.

С. Ананченко

**61080. Новый метод извлечения изодекстропимаровой кислоты из живицы сосны и канифоли.** Болдуин, Лоблик, Лоренс (A new method for isolating isodextrupimaric acid from pine oleoresin and rosin. Baldwin Doris E., Loeblich Virginia M., Lawrence Ray V.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 25—26 (англ.)

Описан новый метод извлечения изодекстропимаровой к-ты (I) из живицы (II) сосны и канифоли (III), основанный на осаждении I в виде пиперидиновой соли (IV) из р-ра II или III в *n*-гептане с последующей кристаллизацией из спирта. IV превращают в I обработкой HCl (к-та) в р-ре ацетона. Выход I, т. пл. 162—164°, составляет 3—5% в зависимости от вида II или III. Восстановлением I с помощью  $\text{LiAlH}_4$  получают изодекстропимаринол (V), выход ~ 400%, т. пл. 85—86° (из сл.). Приведены данные об уд. вращениях I и V в различных растворителях.

С. Виноградова

**61081. Получение и некоторые свойства транс-6,14-дигидролевопимаровой-6,14-эндо- $\alpha,\beta$ -янтарной кислоты.** Халбрук, Лоренс (A preparation and some of the properties of trans-6,14-dihydrolevopimaric acid-6,14-endo- $\alpha,\beta$ -succinic acid. Halbrook Noah J., Lawrence Ray V.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 368—370 (англ.)

Показано, что канифоль (I) вступает в диеновый синтез с фумаровой к-той (II) (200°, 2,5 часа), образуя с выходом 38,8% транс-6,14-дигидролевопимаровую

6,14-эндо- $\alpha,\beta$ -янтарную (фумаропимаровую) к-ту (III), идентичную получающейся с выходами 50—60% при конденсации II с к-тами типа абиетиновой: левопимаровой (IV), палустровой, неоабиетиновой и абиетиновой (V) к-тами. С изодекстропимаровой к-той (VI) II не реагирует. Конденсация IV с II (кипятят 8 час. в спирте) приводит к III с выходом лишь 39%. К 202 г V, нагретой до 200°, прибавляют 124 г II и смесь нагревают 2,5 часа в атмосфере  $\text{N}_2$  при 200°; затем 307,1 г продукта р-ции растворяют в 1 л смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$  и спирта (85:15), промывают водой, выделившиеся кристаллы сушат при 110° и после кристаллизации из смеси  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  (85:15) и повторного высушивания получают полутидрат III (выход 72%,  $[\alpha]_D^{25} + 42,5^\circ$ ), превращающийся при дальнейшем высушивании (152°) в безводн. III, т. пл. 280—282°,  $[\alpha]_D^{25} + 42,7^\circ$ . При хроматографировании бензольного маточного р-ра выделяют малеопимаровую к-ту (VII), выход 9%, и некристаллич. геометр. изомер III (выход 16%, т. разл. 225°,  $[\alpha]_D^{25} + 12,8^\circ$ ), который далее не исследовался. Из маточных р-ров, образовавшихся при выделении III после конденсации I с II, хроматографированием по описанному методу (Ramsey L. L., Patterson W. M., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 1948, 31, 441; РЖХим, 1956, 65053), получают VI и дегидроабиетиновую к-ту, общий выход 17,4%. При нагревании III при 280° (40 мин.) в атмосфере  $\text{N}_2$  она превращается в VII, выход 60%, т. пл. 225—227° (из эф.),  $[\alpha]_D^{25} - 26,8^\circ$ . Гидрируют III в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  над 5%-ным Pd/C (27 час.) и получают дигидрофумаропимаровую к-ту, выход 85%, т. пл. 261—262° (из 75%-ного ацетона),  $[\alpha]_D^{25} + 7,80^\circ$ . Обработка III  $\text{SOCl}_2$  (кипятят 16 час.) приводит к трихлорангидриду III, выход 87%, т. пл. 129—130° (из эф.-бэл., 9:1; при -20°), при омылении дающему неизмененную III, а при обработке  $\text{NH}_3$ -газом в ацетоне превращающемуся в триамид III, выход 80%; полутидрат, т. пл. 303—304° (из водн. ацетона).

В. Андреев

**61082. Химия смоляных кислот. II. Гидроксилрование левопимаровой кислоты и ее метилового эфира с помощью четырехокиси осмия.** Маршан (Zur Chemie der Harzsäuren. II. Die Hydroxylierung von Laevopimarsäure und ihrem Methylester mit Hilfe von Osmiumtetroxyd. Marchand Bernard), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 407—410 (нем.)

Окислением метилового эфира левопимаровой к-ты (I)  $\text{OsO}_4$  в р-ре эфира с  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  получают комплекс (II) состава  $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6\text{Os}$  (выход 6 г из 3,165 г I), состоящий из легкорастворимого (IIa) и труднорастворимого (IIb) в эфире компонентов. Смесь 6 г IIa, 300 мл 2 н. КОН в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 30 г маннита (III) выдерживают 10 час., обычным путем выделяют метиловый эфир 6,7,7-диоксилевопимаровой к-ты (IV), выход 80%, т. пл. 138—140° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Такая же обработка 2,13 г IIb привела к метилому эфиру 6а,7а-диоксилевопимаровой к-ты (V), выход колич., т. пл. 118—120° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). IV при дальнейшем окислении  $\text{OsO}_4$  дает метиловый эфир 6,7,7,8,8,14,14-тетраоксилевопимаровой к-ты, выход 2,5 г из 3,48 г III, т. пл. 192—194° (из 25%-ного сл.). V вследствие пространственных затруднений с  $\text{OsO}_4$  не реагирует. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 54012.

С. Кустова

**61083. К химии смол. V. Об окиси диоксилевопимаровой кислоты.** Винхаус, Маршан (Zur Chemie der Harze. V. Über die Dihydroxy-oxyl-levopimarsäure. Wienhaus Heinrich, Marchand Bernard), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 401—404 (нем.)

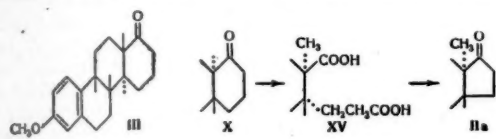
Из смеси продуктов окисления левопимаровой к-ты,  $[\alpha]_D^{25} - 277^\circ$  (сл.) (соль с 2-амино-2-метилпропанолом,  $[\alpha]_D^{25} - 217^\circ$ ),  $\text{KMnO}_4$  путем обработки спирт. р-ра  $\text{NH}_3$  выделена 6,14-эпокси-7,8-диоксилевопимаровая к-та, выход 35%, т. пл. 177—178°; может кристаллизоваться



с водой и спиртом. Сообщение IV см. Ber., 1942, 75, 1830.

**61084. Конфигурация эстронов. Полный синтез остальных изомеров.** Джонсон, Дейвид, Дем, Хайет, Уорнхофф, Вуд, Джонс (Configuration of the estrones. Total synthesis of the remaining stereoisomers. Johnson William S., David Is-gael A., Dehm Henry C., Highet Robert J., Warnhoff E. W., Wood W. David, Jones E. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 661—679 (англ.).

В дополнение к ранее полученным (J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2832) пяти изомерным эстроном получен еще два:  $\gamma$ -1-эстрон (*dl*-8-изо-13-изоэстрон) (I) и  $\gamma$ -2-эстрон (*dl*-8-изоэстрон) (II). Конфигурация всех соединений установлена на основании методов получения и сравнения с ранее известными соединениями. Таким образом установлено, что полученные из  $\alpha$ -метоксигидрохризенона (метилового эфира *dl*-9-изо-18-нор-гомоэстронона (III))  $\alpha$ -1-эстрон (IV) и  $\alpha$ -2-эстрон (V) являются соответственно *dl*-9-изо-13-изоэстроном и *dl*-9-изоэстроном, а полученные из  $\beta$ -метоксигидрохризенона [метилового эфира *dl*-18-нор-D-гомоэстронона (VI)]  $\beta$ -1-эстрон (VII) и  $\beta$ -2-эстрон (VIII) являются соответственно *dl*-13-изоэстроном и *dl*-эстроном. С другой сто-



роны, III превращен в  $\Delta^{13}$ -дегидро-VI (IX), который гидрирован в  $\gamma$ -метоксигидрохризенон [метилового эфира *dl*-8-изо-18-нор-D-гомоэстронона (X)]. Последний при превращении, аналогичных описанным ранее, дал I и II. Полученные соединения идентифицированы с соединениями, полученными другими авторами (Bachmann W. E. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 974; Anner G., Miesher K., Helv. chim. acta, 1948, 31, 2173, 1949, 32, 1957). Смесь 5-( $\omega$ -о-метоксифенил)-этилдекалол-5-онон-1, полученная из 99,2 г  $\alpha$ -метоксифенилацетилена и 124,5 г декалидона-1,5, обрабатывают безвод.  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  (0°, 20°, 1,5 часа), выделяют 50,9 г III, т. пл. 167—170° (из сп. бзл.). Обработка 0,881 г III  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (130°, 5 часа) приводит после хроматографирования к 0,891 г  $\Delta^{13(17a)}$ -енолацетата-III (IIIa), т. пл. 108—111° (из  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$ ). Аналогично из 96 мг III при 2-кратном действии  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OSOSCH}_3$  (130°, 10 час.) и хроматографировании получают  $\Delta^{17(17a)}$ -енолацетат III (IIIb), т. пл. 122—123° (из  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$ ). Р-р 0,430 г III и 0,83 г  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в  $\text{CCl}_4$  оставляют при 20° на 12 час., образующийся хлоркетон (0,389 г) кипятят с коллидином (30 мин.,  $\text{N}_2$ ), после обычной обработки и хроматографирования выделяют III, VI, IX [т. пл. 136—137,5° (из бзл.- $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 194—195,5° и 213,5—214,5° (из хлф.- $\text{CH}_3\text{OH}$ )] и 8-метокси-1,2,3,4-тетрагидрофенантрон-1, т. пл. 236—238° (из бзл.). При действии  $\text{Br}_2$  на 10,2 г IIIa в  $\text{CCl}_4$  (3,5 часа) с последующей обработкой водн.  $\text{NaHSO}_3$  и  $\text{LiCl}$  в диметилформамиде (100°, 2 часа) и хроматографированием образуется 4,2 г IX, т. пл. 123—138,5° (из безводн. сп.). Восстановлением 150 мг IX в жидком  $\text{NH}_3$  и безводн. эфире и диоксане получают 21 мг III, т. пл. 167,5—169,5° (из безводн. сп.). При ацетилировании 132 мг VI с помощью  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$  получают (после хроматографирования) 98 мг  $\Delta^{13(17a)}$ -енолацетата VI (VIa), т. пл. 122—124° (из  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$ ). При применении  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OSOSCH}_3$  из 132 мг VI получают 13 мг  $\Delta^{17(17a)}$ -енолацетата VI (VIb),

т. пл. 150,5—152° (из  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$ ). Хлорирование 0,301 г VI с помощью  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в  $\text{CCl}_4$  (20°, 15 час.) позволило получить 42 мг 13-хлор-VI (VIb), т. пл. 169—170,5° (из бзл.- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), и 29 мг в-ва с т. пл. 156—158°. Кипячение 46 мг VIb с коллидином (30 мин.) приводит к 25 мг  $\Delta^{13}$ -дегидро-VI (XI), т. пл. 113—123°. 619 мг VIa при бромировании в  $\text{CCl}_4$  и кипячении с коллидином (10 мин.) дают 117 мг в-ва с т. пл. 135—153°, из которого хроматографированием выделяют 1 мг в-ва с т. пл. 136—137,5°. Изомеризация 22 мг XI путем кипячения с  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1,5 часа,  $\text{N}_2$ ) приводит к 7,5 мг IX, т. пл. 135—136,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Кипячение же 45 мг IX с  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (30 мин.,  $\text{N}_2$ ) позволило получить 9,6 мг 8-метокси-1,2,3,4,5,6-гексагидрохризена, т. пл. 118—119° (из  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ), и 2,6 мг IX, т. пл. 131—135°. Гидрированием 6,74 г IX с Pd/C в спирте с добавкой NaOH получают 3,6 г X, т. пл. 137,5—138° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 233—234° (из  $\text{CHCl}_3\text{-сп.}$ ). Гидрирование 200 мг IX в спирте в отсутствие NaOH приводит к 29 мг продукта гидрогенолиза, 94 мг X и 81 мг спирт. фракции. Окислением последней  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают 50% X, т. пл. 131—136,5°. Конденсацией 1,75 г X с фурфуролом в водно-метанольном р-ре NaOH (20°, 12 час.,  $\text{N}_2$ ) получают 1,7 г 17-фурфурилен-Х (XII), т. пл. 192—194° (из бзл.). 7,97 г XII обрабатывают  $\text{CH}_3\text{I}$  и трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  (0°, 20°, 2 часа) в трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и получают 6,46 г метилового эфира *dl*-17-фурфурилен-8-изо-13-изо-D-гомоэстронона (XIII), т. пл. 166—167,5° (из безводн. сп.), и 0,49 г метилового эфира *dl*-17-фурфурилен-8-изо-D-гомоэстронона (XIV), т. пл. 149—150,5° (из безводн. сп.). Озонирование 100 мг XIII в этилацетате, обработка водн. NaOH и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100°, 0,5 часа) и пиролиз 115 мг полученной к-ты с  $\text{PbCO}_3$  (190° при 0,1 мм Hg) приводят к 39 мг метилового эфира I (Ia), т. пл. 105—106° (90,5—91,5) (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 180 и 204—206° (из хлф.-сп.). Расщепление 90 мг Ia с хлоридратом пиридина (212—214°, 40 мин.,  $\text{N}_2$ ) приводит к I, выход 86 мг, т. пл. 213,7—215° (из ацетона); бензоат, т. пл. 172—175° (из этилацетата). Аналогично 400 мг XIV при озонировании и обработке  $\text{H}_2\text{O}_2$  дают 141 мг 3-метилового эфира *dl*-8-изогомомаррианоловой к-ты (XV), т. пл. 214—217° (из этилацетата), 234 мг которой образуют при пиролизе с  $\text{PbCO}_3$  81 мг метилового эфира II (IIa), т. пл. 152,5—154,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 261,5—263° (из хлф.-сп.). Деметилированием 50 мг IIa с помощью хлоридрата пиридина получают 22 мг II, т. пл. 253,6—254,8° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); бензоат II (IIb), т. пл. 197—198°. *dl*-Эквиленин (6 г) гидрируют на скелетном Ni в водн. KOH (~200 ат, 25°, 4 часа), после обработки и хроматографирования выделяют 1,01 г 8-изоэстрадиола (XVI), т. пл. 213,5—214° и 175—195° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), и 3,45 г нейтр. в-ва с т. пл. 155—173°. Окисление 169 мг 3-бензоата XVI (т. пл. 179—185°)  $\text{CrO}_3$  в пиридине (20°, 12 час.) приводит к 104 мг IIb, т. пл. 194,5—197° (из эф.-бзл.), омыляемому метанольным KOH (75°, 2 часа) в II, т. пл. 254—256° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), IIa, т. пл. 152—154,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 16,5 мг Ia нагревают с Pd/C (250°, 8 мин.), после обработки получают 6,8 мг метилового эфира *dl*-изоэквиленина (XVII), т. пл. 125—128° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично 12,2 мг метилового эфира IV превращаются в 6 мг XVII, т. пл. 126—127,3° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 0,05 г III при обработке фурфуролом и водн. NaOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (2 часа, 20°) дают 63 мг 2-фурфурилен-8-метокси-1,2,3,4,4a,4b,5,6,10b,11,12,12a - додекагидрохризенона-1 (XVIII), т. пл. 191—192° (другие формы имеют т. пл. 183—185 и 180,8—181,6°) (из трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), который (554 мг) восстанавливают NaBH<sub>4</sub> в воде в 540 мг 2-фурфурилен-8-метокси-1,2,3,4,4a,4b,5,6,10b,11,12,12a - додекагидрохризенола-1 (XIX), т. пл. 185—186,5 и 186—188° (возожен при 140°/0,015 мм). Кипячение 2,56 г XIX с

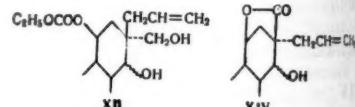
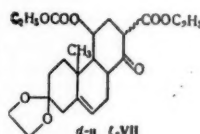
( $\text{CH}_3\text{CO}$ )<sub>2</sub>O и пиридином (15 мин.) приводит к 1,94 г ацетата XIX (XX), т. пл. 133—135° (из эф.). Озонированием 401 мг XX в этилацетате и пиридине (—70°) с последующим гидрированием Pd/SrCO<sub>3</sub> и хроматографированием получают 99 мг ацетата 8-метокси-1,2,3,4,4а,4b,5,6,10b,11,12,12а - додекагидрохризенол-1-она-2 (XXI), т. пл. 172—175° (из ацетона). Употребление избытка O<sub>3</sub> при озонировании 5,05 мг XX и последующее хроматографирование приводят к 34 мг ацетата 8-метокси-1,2,3,4,4а,5,6,11,12,12а-декагидрохризенол-1-она-2, т. пл. 216,5—217,5° (из ацетона). 66,1 мг последнего броммируют в CH<sub>3</sub>COOH (20 мин. 0°, 75 мин. 20°), после хроматографирования выделяют 40,4 мг жидкого бромкетона, который (39,7 мг) кипятят с LiCl в диметилформамиде (10 час., N<sub>2</sub>). Продукт р-ции метилируют (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> в водн. КОН (100°, 45 мин.) и выделяют 11,4 мг *цис*-2,8-диметоксигексагидрохризена, т. пл. 146—148° (из ацетона). С целью определения соотношения *цис*-*транс*-изомеров путем ИК-спектроскопии синтезирован ряд соединений с известной структурой. *Цис*-9-метилдекалон-1 (XXII), синтезированный известным методом и разогнанный, показывает  $n_D^{25}$  1,4894,  $d_4^{25}$  0,9918. Нагреванием 11 г 2-фурфурилен-*транс*-9-метилдекалона-1 (т. пл. 110,5—111°) с водн. NaOH в (CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> (150°, 7,5 часа) получают 2,33 г *транс*-9-метилдекалола-1 (XXIII), т. кип. 114°/9,5 мм,  $n_D^{25}$  1,4990, и 3,13 г продукта с т. кип. 144°/1 мм,  $n_D^{25}$  1,5220. 2,17 г XXIII окисляют Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в водн. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0° 2 часа, 20° 2 часа), продукт р-ции обрабатывают NH<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub>·HCl и CH<sub>3</sub>COONa, образуется 2,41 г семикарбазона *транс*-9-метилдекалона (XXIV), т. пл. 226—227° (разл.), 3,74 г которого нагреванием с водн. (COOH)<sub>2</sub> омыляют в 2,38 г *транс*-9-метилдекалона-1 (XXV), т. кип. 104—106°/9,5 мм,  $n_D^{25}$  1,4884,  $d_4^{25}$  0,9909. Конденсацией XXII и XXV с альдегидами получены следующие соединения: 2-*п*-анизилиден-*цис*-9-метилдекалон-1, т. возг. 108°/0,02 мм, т. пл. 110—111° (из CH<sub>3</sub>OH); 2-*п*-анизилиден-*транс*-9-метилдекалон-1, т. пл. 110—111° (из CH<sub>3</sub>OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 224—225° (из хлф.-сп.); 2-*п*-хлорбензилиден-*цис*-9-метилдекалон-1, т. пл. 112—112,7° (из CH<sub>3</sub>OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 184—185° (из хлф.-сп.); 2-*п*-хлорбензилиден-*транс*-9-метилдекалон-1, т. пл. 118,5—119,5° (из CH<sub>3</sub>OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 236,5—237,8°; 2-*п*-диметиламинобензилиден-*цис*-9-метилдекалон-1, т. пл. 120—120,5°; 2-*п*-диметиламинобензилиден-*транс*-9-метилдекалон-1, т. пл. 154—155° (из хлф.-сп.); 2-*п*-нитробензилиден-*цис*-9-метилдекалон-1, т. пл. 146—147° (из хлф.-сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 197—198° (из хлф.-сп.); 2-*п*-нитробензилиден-*транс*-9-метилдекалон-1, т. пл. 181—182°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 223—224° (из хлф.-сп.); 2-*а*-нафтал-*цис*-9-метилдекалон-1, т. пл. 120,5—121° (из CH<sub>3</sub>OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 211,5—212,5° (из хлф.-сп.); 2-*а*-нафтал-*транс*-9-метилдекалон-1, т. пл. 127—127,5° (из CH<sub>3</sub>OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 190—191° (из хлф.-сп.). При обработке 20 г декалона-1 (XXVI) анисовым альдегидом и NaOH в водн. CH<sub>3</sub>OH (33 дня) образуется 32,4 г 2-*п*-анизилидендекалона-1 (XXVII), т. пл. 107—108° (из CH<sub>3</sub>OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 245—246° (из хлф.-сп.). Аналогично из 38,3 г XXVI и *п*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO получают 39,8 г 2-*п*-хлорбензилидендекалона-1 (XXVIII), т. пл. 152,5—153,5° (из CH<sub>3</sub>OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 217—218° (из хлф.-сп.). Кипячение 0,673 г XXVI с *п*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO в метанольном NaOH (45 мин.) приводит к 0,987 г 2-*п*-диметиламинобензилидендекалона-1 (XXIX), т. пл. 169—170° (из хлф.-сп.). Из 15 г XXVI и *п*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO (30 час.) получают 20,2 г 2-*п*-нитробензилидендекалона-1 (XXX), т. пл. 171—172° (из CH<sub>3</sub>OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 162—164 и 198—199° (из хлф.-сп.). Аналогично 15,2 г XXVI и

*а*-нафталальдегид (2 дня) дают 17,3 г 2-*а*-нафталальдекалона-1 (XXXI), т. пл. 107—108° (из CH<sub>3</sub>OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 197,5—198,5° (из хлф.-сп.). Все полученные соединения метилировались и в полученных смесях изомерных 9 метилсоединений с помощью ИК-спектров определялось содержание *цис*- и *транс*-изомеров. Даны соединения, общий выход продуктов метилирования в %, т. пл. в °C, содержание в продукте р-ции исходного соединения, *цис*-соединения и *транс*-соединения в %: XXVII, 95, 89—91, 0, 67, 40; XXVIII, 95, —, 6, 86, 16; XXIX, —, —, 10, 49, 29; XXX, —, 118—150, 36, 39, 20; XXXI, —, 94—107, 7, 62, 32. Для всех полученных соединений приведены данные УФ- и ИК-спектров, для эстрона, I, II, IV, V, VII и VIII даны кривые УФ-спектров.

А. Камерницкий

61085. О составной части коры надпочечной железы и родственных веществах. Сообщение 96. Опыт по синтезу *d*- и *l*-альдостерона. Илингер, Тамм, Рейхштейн (Vorversuche für die Synthese von *d*- und *l*-Aldosteron. Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe. 96. Mitteilung. Uehlinger H. P., Tamm Ch., Reichstein T., Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2234—2244 (нем.).

Описано расщепление на оптически-активные антыподы *d*, *l*-1β,4β-диокси-4β-метил-7-кето-1,2,3,4,4а,4b,5,6,7,9,10,10аа-додекагидрофенантрена (I) путем дробной кристаллизации стрихниновых солей кислого 1-фталата I (II). *d* и *l*-I были превращены по ранее описанным методам (см. сообщение 95, РЖХим, 1958, 36335) в лактон *d*-1-кето-2α-аллил-4β-окси-4β-метил-7-этилендиокси-1,2,3,4,4а,4b,5,6,7,8,10,10аβ - додекагидрофенантренкарбоновой к-ты (III) и в лактон *l*-1,7-дико-2α-аллил-4β-окси-4β-метил-1,2,3,4,4а,4b,5,6,7,9,10,10аβ - додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (IV). Попытки расщепить I по ранее известному методу (РЖХим, 1955, 37594) через бруциновую соль янтарного эфира I, с помощью *l*-ментил-N-аминокарбаминовой к-ты (Woodward R. B. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 120) и с помощью гидразида 3β-оксиятиен-5-карбоновой к-ты (Beyler R. E., Saret L. H., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 1406) не дали положительных результатов. Смесью 0,5 г I, 0,95 г фталевого ангидрида и 10 мл абс. пиридина нагревали с водоотделителем 2 часа при 100°, удалили *р*-ритель, добавили 50 мл CHCl<sub>3</sub>, промыли 2 раза по 10 мл 2 н. HCl и 3 раза по 30 мл 2 н. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и водой. Объединенные содовые и водн. промывные воды подкислили при 0° (на конго) HCl и получили 1,27 г II, т. пл. 199—200°. Смешением 811 мг II и 680 мг стрихнина в 60 мл CH<sub>3</sub>OH получили 1043 мг соли, из которой кристаллизацией выделили 702 мг *l*-формы, т. пл. 175 и 228—238° (разл.),  $[\alpha]_D^{25}$  —51,3 ± 2° (с 0,94; 50%-ный сп.), и 607 мг *d*-формы, т. пл. 213—214°,  $[\alpha]_D^{25}$  +7,5 ± 2° (с 0,997; 50%-ный сп.). При подкислении 60 мг *l*-формы разб. HCl получили 30 мг *l*-II, т. пл. 192—194°,  $[\alpha]_D^{25}$  —41,6° (с 1,07; CH<sub>3</sub>OH), аналогичным образом из 50 мг *d*-формы получено 29,6 мг *d*-II, т. пл. 188—191°,  $[\alpha]_D^{25}$  +43,9° (с 1,02; CH<sub>3</sub>OH). 573 мг *l*-формы в 50 мл CHCl<sub>3</sub> промыли 3 раза по 10 мл 1,5 М *р*-ром K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 2 раза по 10 мл водой, водно-щелочные *р*-ром нагревали 3 часа при 100° и получили 143 мг *l*-I, т. пл.



224—225°,  $[\alpha]_D^{25}$  —219,5° (с 0,87; CH<sub>3</sub>OH-CHCl<sub>3</sub>, 1:1). Аналогично из 606 мг *d*-формы получили 151 мг *d*-I, т. пл. 223—225°,  $[\alpha]_D^{25}$  +218° (с 1,03; CH<sub>3</sub>OH-CHCl<sub>3</sub>, 1:1).

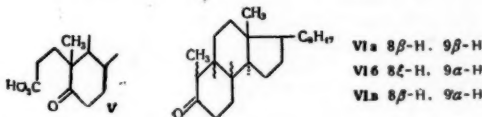


Смесь 8,066 г *l*-I, 230 мл дихлорэтана, 8 мл этиленгликоля и 80 мг  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3\text{H}$  кипятили 6 час. и после обработки и хроматографирования получили 8,33 г *l*-18,48-диокси-4 $\beta$ -метил-7-этилендиокси-1,2,3,4,4а,4б,5,6,7,8,10,10аа-додекагидрофенантрена (*l*-V), т. пл. 155—156°,  $[\alpha]_D^{25} -148,2 \pm 2^\circ$  (с 1,13; хлф.). Аналогичным образом из 4,7 г *d*-I получили 4,21 г *d*-V, т. пл. 153—154°,  $[\alpha]_D^{25} +150,2$  (с 1,07; хлф.). От р-ра 8,061 г *l*-V в 200 мл абс. толуола и 200 мл циклогексанона отогнали при 140° 40 мл р-рителя, прибавили 1,25 г изопропилата Al, нагревали 35 мин. при 155—165° и получили после обработки 5,673 г *l*-1-кето-4 $\beta$ -окси-4 $\beta$ -метил-7-этилендиокси-1,2,3,4,4а,4б,5,6,7,8,10,10аа-додекагидрофенантрена (*l*-VI), т. пл. 164—165°,  $[\alpha]_D^{25} +74,6 \pm 2^\circ$  (с 1,04; хлф.),  $[\alpha]_D^{25} +57,7 \pm 2^\circ$  (с 0,93;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично из 4,14 г *d*-V получили 2,4 г *d*-VI, т. пл. 164—165°,  $[\alpha]_D^{25} -78,3 \pm 2^\circ$  (с 1,11; хлф.). Смесь 63 мг *l*-VI, 5 мл ацетона и 2 капли конц. HCl кипятили 2 часа и получили 66 мг *l*-1,7-дикето-4 $\beta$ -окси-4 $\beta$ -метил-1,2,3,4,4а,4б,5,6,7,9,10,10аа-додекагидрофенантрена, т. пл. 162°,  $[\alpha]_D^{25} -160,3 \pm 2^\circ$  (с 1,08; хлф.). Смесь 5,573 г *l*-VI, 47 мл  $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  и 1,7 г NaH перемешивали 2,5 часа при 20°, 8 час. при 55—60° и 2 часа при 20°, и после обработки и хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получили из фракции  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-CHCl}_3$  (3:1) 5,485 г *l*-1-кето-2 $\xi$ -катил-4 $\beta$ -катилокси-4 $\beta$ -метил-7-этилендиокси-1,2,3,4,4а,4б,5,6,7,8,10,10аа-додекагидрофенантрена (*l*-VII) в виде масла,  $[\alpha]_D^{25} +107,1 \pm 2^\circ$  (с 1,24; хлф.). Аналогично из 2,37 г *d*-VI получили 3,18 г *d*-VII в виде масла. При смешивании *l*-VII и *d*-VII получается *d,l*-VII, т. пл. 117—118°. Смесь 1,75 г *l*-VII, 40 мл ацетона, 1,6 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 13 мл аллилхлорида и 1 г KJ перемешивали 48 час. в атмосфере  $\text{H}_2$  и получили после обработки и хроматографирования 1,879 г нераскристаллизовывающейся смеси изомерных *l*-2а-аллил-VII (*VIII*) и *l*-2 $\beta$ -аллил-VII (*IX*), при восстановлении которой 1,5 г  $\text{NaBH}_4$  в 60 мл абс. спирта (2 дня, 20°) получили 1,667 г смеси 1-окси-VIII (*X*), 1-окси-IX (*XI*) и гликоля (*XV*). 1,667 г этой смеси кипятили 2 часа с 3,3 г КОН в 100 мл спирта, экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  и получили из р-ра  $\text{CHCl}_3$  843 мг в-ва, вероятно, *l*-1 $\xi$ ,4 $\beta$ -диокси-2а-оксиметил-2 $\beta$ -аллил-4 $\beta$ -метил-7-этилендиокси-1,2,3,4,4а,4б,5,6,7,8,10,10аа-додекагидрофенантрена (*XIII*). При подкислении щел. р-ра выделили 245 мг лактонной фракции, из которой дробной кристаллизацией выделили лактон *l*-1 $\xi$ ,4 $\beta$ -диокси-2а-аллил-4 $\beta$ -метил-7-этилендиокси-1,2,3,4,4а,4б,5,6,7,8,10,10аа-додекагидрофенантрена карбоновой-2 $\beta$ -к-ты (*XIV*), т. пл. 239—242°,  $[\alpha]_D^{25} +27,8 \pm 2^\circ$  (с 1,03; хлф.), и 58 мг соответствующей к-ты. При алкилировании в выше описанных условиях 3,1 г *d*-VII получили 3,43 г смеси *d*-VIII и *d*-IX в виде масла, при восстановлении которой  $\text{NaBH}_4$  получили 3,12 г смеси *d*-X, *d*-XI и *d*-XII, при омылении которой получается 1,87 г нейтр. и 0,636 г лактонной фракции. При хроматографировании на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нейтр. фракции получено 124 мг (из фракции бэл.-хлф., 4:1) *d*-XIII, т. пл. 199—200°,  $[\alpha]_D^{25} -50,3 \pm 2^\circ$  (с 0,87; хлф.), из лактонной фракции получили 447 мг лактона *d*-XIV, т. пл. 252—253°,  $[\alpha]_D^{25} -28,6 \pm 2^\circ$  (с 1,08; хлф.). 1,6 мг абс. пиридина смешивают с 160 мг  $\text{CrO}_3$  и этой суспензией окисляют (5 час., 60—65°) 73 мг *l*-XIV и получают 64,4 мг *l*-III, т. пл. 214—216°,  $[\alpha]_D^{25} +124,4 \pm 2^\circ$  (с 1,12; хлф.). При аналогичном окислении 378 мг *d*-XIV получают 239 мг *d*-III, т. пл. 215—216°,  $[\alpha]_D^{25} -123,4 \pm 2^\circ$  (с 1,04; хлф.). При расщеплении 31,2 мг *l*-III с помощью HCl в ацетоне в вышеописанных для *l*-VI условиях получается 10,8 мг *l*-IV, т. пл. 220—223°,  $[\alpha]_D^{25} -68,9 \pm 3^\circ$  (с 0,83; хлф.).

С. Анащенко

R. W. J., Meakins G. D.), Proc. Chem. Soc., 1958, Jan., 7—8 (англ.)

Установлено, что лумистерин (I) является 9 $\beta$ , а пирокальциферол (II) 9 $\alpha$ -изомером. Окислением I, II, эргостерина (III) и изопирокальциферола (IV) по Оппенгауэру получены соответствующие стереоизомерные



$\Delta^4, 7, 22$ -триеноны-3, изомеризующиеся в кислой среде в  $\Delta^4, 6, 22$ -триеноны-3. Избирательным гидрированием последних синтезированы  $\Delta^4, 22$ -3-кетостероиды, превращенные после бромирования (защита  $\Delta^{22}$ -связи), озонирования и дебромирования Zn и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 3-кетокетокислоты (V). Пиролизом Na-солей V получены стереоизомерные трициклич. кетоны (VI), в которых 10- $\text{CH}_3$ -группа должна обладать более устойчивой  $\beta$ -ориентацией, так как образуются через енольную форму. При этом I и IV дали один и тот же кетон (VIa), устойчивый в кислой и щел. средах, тогда как II и III образовали разные стереоизомеры (VIb и VIc). Кривая дисперсии оптич. вращения VIa указывает на *цис*-сочленение колец A/B и на  $\beta$ -ориентацию H-атомов при  $\text{C}_{(8)}$  и  $\text{C}_{(9)}$  Л. Бергельсон

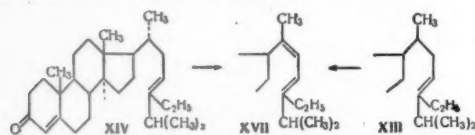
61087. Структура стерина кактуса лофенола. Звено в биогенезе стерина. Дьерасси, Милс, Виллотти (The structure of the cactus sterol lophenol. A link in sterol biogenesis. Djerassi Carl, Mills J. S., Villotti Riccardo), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 1005—1006 (англ.)

Показано, что найденный в кактусе *Lophocereus schottii* стерин, лофенол (I), является 4а-метил- $\Delta^7$ -холестенолом-3 $\beta$ . Окисление I (т. пл. 149—141°,  $[\alpha]_D^{25} +5^\circ$ ; ацетат, т. пл. 119—121°,  $[\alpha]_D^{25} +28^\circ$ ; бензоат, т. пл. 161—163°,  $[\alpha]_D^{25} +43^\circ$ )  $\text{CrO}_3$  привело к кетону лофенону (II) (т. пл. 122—124°,  $[\alpha]_D^{25} +12^\circ$ ), который при восстановлении Na и спиртом или  $\text{LiAlH}_4$  превращался обратно в I и, следовательно, содержал вторичную  $\beta$ -ОН-группу. Присутствие в I  $\Delta^7$ -связи показано кратковременной обработкой его  $\text{PtO}_2\text{-H}_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , при которой получен  $\Delta^8(14)$ -изомер (т. пл. 160—163°,  $[\alpha]_D^{25} +19^\circ$ ; ацетат, т. пл. 79—81°,  $[\alpha]_D^{25} +41^\circ$ ; бензоат, т. пл. 140—142°,  $[\alpha]_D^{25} +40^\circ$ ), ацетат которого при действии р-ра HCl-газа в  $\text{CHCl}_3$  превратился в ацетат  $\Delta^{14}$ -изомера I (III свободный спирт) (т. пл. 133—136°,  $[\alpha]_D^{25} +45^\circ$ ; III, т. пл. 156—158°,  $[\alpha]_D^{25} +31^\circ$ ), образующийся под влиянием р-ра HCl в  $\text{CHCl}_3$  также и непосредственно из ацетата I. Гидрирование I или III над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) в  $\text{CH}_3\text{OH}$  привело к насыщ. в-ву — лофанолу (т. пл. 166—168°,  $[\alpha]_D^{25} +27^\circ$ ; ацетат, т. пл. 131—133°,  $[\alpha]_D^{25} +42^\circ$ ), при окислении давшему лофанон (IV) (т. пл. 121—123°,  $[\alpha]_D^{25} +25^\circ$ ), восстановленный затем по Кижнеру в лофан (V), т. пл. 75—77,5°,  $[\alpha]_D^{25} +20^\circ$ . Дальнейшее подтверждение присутствия в I  $\Delta^7$ -связи получено при окислении ацетата I  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , а затем  $\text{CrO}_3$ , причем образовалась смесь ацетата 7-кето-8,9-эпоксилофанола (VI) (т. пл. 190—192°,  $[\alpha]_D^{25} 0^\circ$ ) и ацетата 7-кето-8,14-эпоксилофанола (VII) (т. пл. 175—176°,  $[\alpha]_D^{25} -45^\circ$ ), которые оба при обработке спирт. HCl-к-той превратились в ацетат  $\Delta^8(14)$ -лофадиепон-7-ола-3 $\beta$  (VIII), т. пл. 188—190°,  $[\alpha]_D^{25} +3^\circ$ . Стероидная структура IV и VI—VIII установлена измерением их вращательной дисперсии, а мол. вес V с помощью масс-спектрографии. Хроматографирование в паровой фазе летучих продуктов пиролиза I показало, что он содержит боковую цепь холестеранового типа и  $\text{CH}_3$ -груп-

61086. Стереохимия лумистерина и пирокальциферола. Кастельс, Джонс, Вильямс, Минкс (The stereochemistry of lumisterol and pyrocalciferol. Castells J., Jones E. R. H., Williams

пу в кольце. Описанные превращения I (см. выше) и аномальные различия в мол. вращения его производных указывают на положение  $\text{CH}_3$ -группы в кольце A, а неизменяемость кривой вращательной дисперсии IV в присутствии  $\text{HCl}$  на ее положение у  $\text{C}_{(2)}$  или  $\text{C}_{(4)}$ . Строение IV окончательно установлено его идентификацией с 4 $\alpha$ -метилхолестаноном-3. Авторы полагают, что 4-метилстероид I является промежуточным звеном в биосинтезе стероидов в растениях, осуществляющемся путем циклизации и последующего деметилирования сквалена, как это было ранее (РЖХимБх, 1957, 20286) установлено для животного организма. Приведены данные ИК-спектра II и УФ-спектра VIII.

В. Андреев  
61088. Изучение стероидов. VI. Изучение строения саргастерина. Цуда, Хаяцу, Кисидо, Акаги (Steroid studies. VI. Studies on the constitution of sargasterol. Tsuda Kyosuke, Hayatsu Ryochi, Kishida Yukichi, Akagi Saburo), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 924—925 (англ.). Выделенный из *Sargassum ringgoldianum* Harvey саргастерин (I) является, по мнению авторов, 20-изофукостерином. Подтверждением служат следующие превращения I и его производных. При окислении по Оппенгауэру I дает  $\Delta^{4,24}$  (28) - саргастадиенон (II), при озонлизе ацетата I получен ацетат 20-изо-24-кетохолестерина (III). Результаты окисления надбензойной к-той и бромирования I показывают наличие в молекуле I двух двойных связей, положение которых (5—6 и 24—28) доказано результатами озонирования I и величинами оптич. вращения I и его производных. При гидрировании ацетата I (IV) в присутствии  $\text{PtO}_2$  образуется ацетат 5,6-дигидросаргастерина (V), а в присутствии  $\text{Pd}$ -катализатора ацетат 24, 28-дигидросаргастерина (VI). Восстановление как V, так и VI в кислой среде в присутствии  $\text{PtO}_2$  приводит к ацетату саргастанола (VII). При восстановлении III по Кижнеру получен спирт (VIII), для которого авторы предполагают строение 20-изохолестерина. Обработка II N-бромсукцинимидом и последующее дегидробромирование продукта дает  $\Delta^4$ , 22 24 (28) - саргастатриенон-3 (IX), при озонировании которого выделен  $\Delta^4$ -3-кето-20-изобиснорхенолаль-22 (X), полученный ранее (Herr M. E., Neul F. W. J. Chem. Soc., 1952, 74, 3627) из стигмастадиенона. При обработке II и фукостадиенона (XI) смесью  $\text{HCl}-\text{CH}_3\text{COOH}$  образуются соответственно 24-хлорсаргастерин (XII) и 24-хлорфукостерин (XIII). Отщепление  $\text{HCl}$  от XII дает II,  $\Delta^{4,23}$ -саргастадиенон (XIV) и  $\Delta^{4,24}$ -саргастадиенон (XV), строение которых подтверждено выделением при их озонировании соответственно  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , этилизопропилкетона и ацетона. При обработке XIV и полученного аналогично из XIII  $\Delta^{4,23}$ -фукостадиенона (XVI) по описанному ранее методу (Meystre, C. и др., Helv. chim.



аста, 1944, 27, 1815) образуется  $\Delta^4$ , 20 (22) 23-фукостатриенон-3 (XVII), при озонировании которого выделен простегерон (XVIII). Аналогично описанному выше из IV и V получены соответственно прегненолон и аллопрегненолон. Измельченные сухие водоросли выдерживают 2 недели в эфире или экстрагируют кипящим  $\text{C}_6\text{H}_6$  три раза по 3—4 часа. Полученное масло омыляют 3—4% -ным р-ром  $\text{KOH}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , неомыляемые отделяют экстракцией  $\text{C}_6\text{H}_6$  и кристаллизацией выделяют неочищ. I. 50 г неочищ. I нагревают 6 час. при 100° с пи-

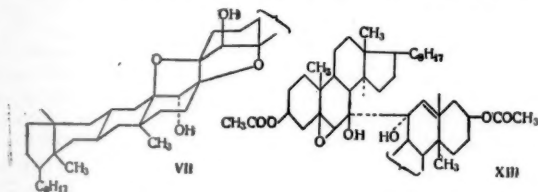
ридином и  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и получают IV, выход 22,8 г, т. пл. 130—132° (после хроматографирования, из этилацетата-сп.). Омыление IV спирт. р-ром  $\text{K}_2\text{CO}_3$  дает I, выход 17 г, т. пл. 129—131° (из сп.); бензоат, выход 7,6 г, т. пл. 114—115° [ $\alpha$ ]  $D$ —22,5° (с 1,4). Из бензоата получают I, т. пл. 132—133,5°, [ $\alpha$ ]  $D$ —47,5° (с 1,3), и IV, т. пл. 138—139°, [ $\alpha$ ]  $D$ —52,9° (с 1,3). Смесь 5 г I, 30 мл циклогексана и 150 мл толуола дистиллируют для обоживания, прибавляют р-р 4 г  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  в 50 мл толуола и кипятят 1 час. После обычной обработки на хроматографирования выделяют II, выход 4,2 г, т. пл. 109—111,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -ацетона), [ $\alpha$ ]  $D$ +84,7° (с 1,3); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 208—210°; 1,5 г IV озонируют, продукт р-ции обрабатывают 1,7 г  $\text{Zn}$ -пыли, разбавляют водой, экстрагируют эфиром и после хроматографирования остаток выделяют III, выход 300 мг, т. пл. 115—117° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), [ $\alpha$ ]  $D$ —25° (с 1,0). Смесь 1 г III, этилата  $\text{Na}$  (из 1,7 г  $\text{Na}$  и 80 мл спирта) и 5 мл 85%-ного гидразингидрата нагревают 14 час. при 200° в запаянной трубке, затем выливают в 10%-ную  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , экстрагируют эфиром, остаток из эфирного р-ра хроматографируют и получают VIII, выход 270 мг, т. пл. 154—155°, [ $\alpha$ ]  $D$ —43,0° (с 0,9); ацетат, т. пл. 123—124°, [ $\alpha$ ]  $D$ —47,9° (с 1,3); бензоат, т. пл. 164—165°, [ $\alpha$ ]  $D$ —19,2° (с 1,4). Аналогичное восстановление ацетата 24-кетохолестерина из *Ficus evanescens* Agardh дает холестерин, т. пл. 147—148°. Р-р 10 г IV в 300 мл этилацетата встряхивают с 200 мг  $\text{PtO}_2$  в атмосфере  $\text{H}_2$  и получают V, выход 7,7 г, т. пл. 128—129°, [ $\alpha$ ]  $D$ —18,7° (с 2,6); 5, 6-дигидросаргастерин, т. пл. 138—139°, [ $\alpha$ ]  $D$ —13,0 (с 2, 3). Гидрирование 12 г IV в 300 мл этилацетата в присутствии  $\text{Pd}$ -катализатора дает VI, выход 4,2 г, т. пл. 141—143°, [ $\alpha$ ]  $D$ —48,0° (с 1,3); 24, 28-дигидросаргастерин, т. пл. 138—139°, [ $\alpha$ ]  $D$ —44,6° (с 1,4). При гидрировании V в смеси этилацетат-лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 1:1, в присутствии  $\text{PtO}_2$  образуется VII, т. пл. 122—124°, [ $\alpha$ ]  $D$ +2° (с 1,40); при омылении VII получен саргастанол, т. пл. 131—132°, [ $\alpha$ ]  $D$ +6,5° (с 2,32). К р-ру 5,8 г II в 50 мл  $\text{CCl}_4$  прибавляют 2,8 г N-бромсукцинимид, кипятят 15 мин. при освещении ИК-светом (375  $\text{m}\mu$ ) и удаляют р-ритель в вакууме при <40°. Остаток (6,1 г) кипятят 25 мин. с 22 мл диэтиланилина и после обработки и хроматографирования выделяют IX, выход 1,3 г, т. пл. 106—107°. Р-р 1,2 г IX в 50 мл  $\text{CHCl}_3$  и 1 мл пиридина озонируют и после обработки  $\text{Zn}$ -пылью и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  выделяют X, выход 0,25 г, т. пл. 137,5—139°, [ $\alpha$ ]  $D$ +102° (с 1,4). Р-р 7 г IV в 700 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 30 мл конц.  $\text{HCl}$  выдерживают 12 час. при ~20°, выливают в воду, экстрагируют эфиром и получают ацетат 24-хлорсаргастерина, т. пл. 103,5—105° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично из V образуется ацетат 24-хлор-5,6-дигидрохолестерина, т. пл. 117—119°; из II получен XII, т. пл. 104—108°; из ацетата фукостерина ацетат 14-хлорфукостерина, т. пл. 116,5—118°; из бензоата фукостерина бензоат 24-хлорфукостерина, т. пл. 144—145°; из XI образуется XIII, т. пл. 80—92°. Смесь 5 г XII, 80 мл лигроина- $\text{C}_6\text{H}_6$ , 5:1, и 3,5 г  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3\text{Ag}$  нагревают 3 часа при 100°, фильтруют, упаривают в вакууме, остаток хроматографируют и вымывают XIV, т. пл. 121—122,5° (из ацетона- $\text{CH}_3\text{OH}$ ), и II; из маточных р-ров выделяют XV. Р-р 2 г XII в 30 мл пиридина (или диэтиланилина) кипятят 30 мин., выливают в воду, экстрагируют эфиром и выделяют II. Р-р 2 г XII в 25 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  кипятят 12 час., выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром, остаток после удаления эфира хроматографируют и выделяют XIV, выход 260 мг, т. пл. 121—122°, и II. Получены следующие продукты дегидрохлорирования соответствующих 24-хлорсоединений: ацетаты  $\Delta^{5,23}$ -саргастадиенола т. пл. 112—114°, [ $\alpha$ ]  $D$ —45,3° (с 2,3);



$\Delta^{5,24}$ -саргостадиенола, т. пл. 102—103°,  $[\alpha]_D -40,5^\circ$  (с 1,0),  $\Delta^{23(24)}$ -5,6-дигидросаргостенола, т. пл. 110—111,5°,  $[\alpha]_D +86,3^\circ$  (с 2,3),  $\Delta^{5,23(24)}$ -фукостадиенола, т. пл. 101—109°, и бензоат  $\Delta^{5,23(24)}$ -фукостадиенола, т. пл. 128—130°,  $[\alpha]_D -10,6^\circ$  (с 1,4). В таблице приведены проценты выхода указанных соединений в зависимости от метода дегидрохлорирования. Р-р 1г бензоата  $\Delta^{5,23(24)}$ -фукостадиенола в 35 мл этилацетата встряхивают 7 час. в присутствии Pt в атмосфере  $N_2$  и после обработки получают бензоат фукостерина, выход 680 мг, т. пл. 114—115°. При обработке XIV N-бромсукцинимидом, как описано для II, образуется XVII, выход 1,7 г, т. пл. 96—97°; ДНФГ, т. пл. 205° (разл.). При озонировании 1 г XVII образуется XVIII, выход 590 мг, т. пл. 127,5—128,5° (из  $CH_3OH$ ). XVI, т. пл. 110—111,5°, и XVII, т. пл. 96,5—98°, получают аналогично описанному для XIV и XV. Приведены величины  $\lambda$  макс. II, ДНФГ II, IX, XIV, XVII и  $\lambda$  макс II, III и XI. Сообщение В см. РЖХим, 1957, 30780. М. Бурмистрова 61089.

Электрохимическое восстановление некоторых  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных стероидных кетонов. Блейдон, Корнфорт, Егер (Electrolytic reduction of some  $\alpha,\beta$ -unsaturated steroid ketones. Bladon Peter, Cornforth J. W., Jaeger R. H., Mrs), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 863—871 (англ.).

Показано, что при электрохимич. восстановлении (ЭВ)  $\Delta^4$ -холестенона-3 (I) в спирт. р-ре  $CH_3COONa$  образуется ди-( $\Delta^4$ -холестенол-3 $\beta$ -ил-3а) (II), идентичный продукту восстановления I амальгамой Na в спирт.  $CH_3COOH$  (Squire, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2587). В кислой среде при повышенной т-ре образуется ди-( $\Delta^3,5$ -холестадиенил-3) (III). II при окислении надбензойной к-той (IV) превращается в ди-(4 $\beta$ ,5 $\beta$ -эпокси-



холестанол-3 $\beta$ -ил-3а) (V).  $\beta$ -Конфигурация эпоксидных колец в V доказывается окислением в 4 $\beta$ ,5 $\beta$ -эпокси-холестанол (VI). При обработке V  $HClO_4$  получен ди-(3 $\beta$ ,5'-эпоксихолестанол-4 $\beta$ -ил-3а) (VII), окисленный  $CrO_3$  в ди-(3 $\beta$ ,5'-эпоксихолестанол-4-ил-3а) (VIII). Образование VII из V указывает на  $\beta$ -конфигурацию 3-оксигруппы в II. При ЭВ ацетата  $\Delta^5$ -холестенона-7-ола-3 $\beta$  (IX) получен 3,3'-диацетат ди-( $\Delta^5$ -холестендиол-3 $\beta$ ,7-ила-7) (X) и 3-ацетат холестеранон-7-диола-3 $\beta$ ,5 $\beta$  (XI). X при нагревании разлагается на IX и ацетат холестеранон-7-ола-3 $\beta$  (XII). При окислении X действием IV образуется моноэпокси-(XIII) и, более трудно, диэпоксисоединение (XIV). При ЭВ ацетата  $\Delta^{5,16}$ -прегнадиенон-20-ола-3 $\beta$  (XV) и последующем омылении продукта р-ции получены два стереоизомерных ди-( $\Delta^5$ -прегненон-20-ол-3 $\beta$ -ила-16) (XVIa и б). ЭВ I и IX проводилось в стакане, снабженном мешалкой, угольными анодами (4 шт.) и охлаждающей баней. Катодом служила налитая в стакан ртуть (900 г). Условия ЭВ I: 160—190 в, 3 а, 20—30°, 1 час, электролит 12 г I, 20 г  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  и 750 мл спирта. При пересаживании продукта восстановления из  $C_6H_6$  ацетоном получают II, выход 42—51%, т. пл. 227—230°,  $[\alpha]_D +91^\circ$  (с 0,84). При проведении ЭВ в 300 мл смеси  $n$ - $C_3H_7OH$  и лед.  $CH_3COOH$  (1:1) в присутствии 15 г  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  (60—70°, 3 часа) I дает III, выход 40%, т. пл. 365—370° (разл.; из хлф.)  $[\alpha]_D -193^\circ$  (с 0,129). Р-р 8 г II в

140 мл  $CHCl_3$  окисляют 45 мл 0,45 М р-ра IV в  $C_6H_6$  (20°, 12 час.) и получают V, выход 7,9 г, т. пл. 315° (из хлф.-ацетона),  $[\alpha]_D +0,2^\circ$  (с 0,83). К 500 мг V в 10 мл безводн.  $C_6H_6$  прибавляют 600 мг  $Pb(OCOCH_3)_4$  в 25 мл  $C_6H_6$ , через 1 час добавляют 2 мл  $(CH_2OH)_2$  и разб.  $CH_3COOH$  и извлечением эфиром выделяют VI, выход 321 мг, т. пл. 119—121° (из ацетона- $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D +131^\circ$  (с 1,01). Обработка 4 г V 10 мл 60%-ного р-ра  $HClO_4$  в 200 мл тетрагидрофурана (~20°, 12 час.) дает VII, выход 4 г, т. пл. >400° (из тетрагидрофурана-ацетона),  $[\alpha]_D +16,7^\circ$  (с 1,55;  $C_6H_5N$ ). 500 мг VII окисляют 2 г  $CrO_3$  в  $C_6H_5N$  (~20°, 12 час.) и получают VIII, т. пл. 330° (из водн.  $HCON(CH_3)_2$ ),  $[\alpha]_D -90,4^\circ$  (с 0,90). Обратное превращение VIII в VII достигнуто восстановлением  $LiAlH_4$  в кипящем тетрагидрофуране. Условия ЭВ IX: 140 в, 4 а, 40°, 3 часа, электролит 6 г IX, 15 г  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  и 600 мл спирта (в ходе ЭВ было добавлено 25 мл  $CH_3COOH$ ). Продукт р-ции хроматографируют на 600 г  $Al_2O_3$  (дезактивирована встряхиванием с 10%-ным водн. р-ром  $CH_3COOH$  в петр. эфире) и фракционным вымыванием смесью петр. эфира- $C_6H_6$  выделяют X, выход 640 мг, т. пл. 149—152° (из  $CH_2Cl_2$ -ацетона),  $[\alpha]_D -57,8^\circ$  (с 1,05), и XI, выход 135 мг, т. пл. 225—226° (из  $CH_2Cl_2$ -эф.),  $[\alpha]_D -44^\circ$  (с 0,60). X (200 мг) при окислении 300 мг  $Pb(OCOCH_3)_4$  в  $C_6H_6$  дает IX, выход 151 мг. 200 мг X нагревают 5 мин. при 160—170° в токе  $N_2$ , хроматографируют на 100 г дезактивированной  $Al_2O_3$  и вымыванием смесью петр. эфира и  $C_6H_6$  (1:1 до 1:4) выделяют XII, выход 29 мг, т. пл. 150—152° (из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D -39,5^\circ$  (с 0,57), и IX, выход 31 мг. X (250 мг) окисляют 0,71 мл 0,44 М р-ра IV (~20°, 3 часа) и получают XIII, выход 268 мг, т. пл. 230—233° (из  $CH_2Cl_2$ -ацетона),  $[\alpha]_D -34,9^\circ$  (с 1,10). При увеличении выдержки до 24 час. наряду с XIII (выход 122 мг из 500 мг X) получают XIV, выход 51 мг, т. пл. 265—277° (разл.; из  $CH_2Cl_2$ -ацетона),  $[\alpha]_D -24,7^\circ$  (с 0,41). XI при кипячении с 50%-ным водн. р-ром KOH в тетрагидрофуране дал  $\Delta^{3,5}$ -холестадиенон-7. ЭВ XV проводилось в колбе с впаянным в дно узким отводом, заполненным 5 мл ртути (поверхность катода 4 см<sup>2</sup>). Условия ЭВ XV: 220 в, 1 а, т-ра кипения, 4 часа, электролит 15 г XV, 7,5 г  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ , 7,5 мл  $CH_3COOH$  и 350 мл  $CH_3OH$ . Выделенное разбавлением водой и извлечением эфиром масло растирают с  $CH_3OH$  и получают кристаллич. продукт, выход 4,7—5,4 г, 13,8 г этого продукта перекристаллизуют из смеси  $CH_2Cl_2$  и ацетона; при этом выпадает 9,64 г в-ва (A), при омылении 6 г которого кипячением 2 часа с 10 г KOH в 150 мл  $CH_3OCH_2CH_2OH$  и 15 мл воды получено 0,933 г XVIa и 1,715 г XVIb (разделены кристаллизацией из  $CH_3OCH_2CH_2OH$ ). Из маточного р-ра после отделения в-ва A выделено 2,1 г твердого в-ва, при аналогичном омылении которого получено 1,2 г XVIa, т. пл. 325—329° (из  $CH_3OCH_2CH_2OH$ ),  $[\alpha]_D -80,8^\circ$  (с 0,86); диацетат, т. пл. 293—296 и 302—303° (из  $CH_2Cl_2$ -ацетона),  $[\alpha]_D -80^\circ$  (с 0,63); дибензоат, т. пл. 352—355° (разл.; из  $CH_2Cl_2$ ),  $[\alpha]_D -30,4^\circ$  (с 0,69); XVIb, т. пл. 269—271° (из  $CH_3OCH_2CH_2OH$ , в виде моногидрата),  $[\alpha]_D -9,0^\circ$  (с 0,69); —8,20° (с 0,76); диацетат, т. пл. 287—290° (из  $CH_2Cl_2$ - $CH_3OH$ ),  $[\alpha]_D -22,4^\circ$  (с 1,15); дибензоат, т. пл. 346—348° (разл.; из  $CH_2Cl_2$ -ацетона),  $[\alpha]_D +18,6^\circ$  (с 0,74). Для II, V, VII, VIII, X—XIV, XVIa, XVIb и производных XVIa и XVIb приведены данные ИК-спектров. Все  $[\alpha]_D$  измерены в  $CHCl_3$ . В. Коптис 61090.

Работа в области стероидных гормонов в Советском Союзе. Ли Чжэнь-су, Яосюэ тунбао, 1957, 5, № 12, 542—545 (кит.).

Обзор. Библ. 31 назв.

61091. Изучение стероидов. XX. Синтез тестостерона из прегненолона. Морита (Morita Ken-ichi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 11, 1705—1706 (японск.).

550 мг  $\Delta^5$ -прегненол-3 $\beta$ -она-20 (I) окисляли 880 мг  $C_6H_5CO_2H$  в 20 мл  $CHCl_3$  при 17–20° в течение 50 дней и получили 110 мг в-ва неустоявшегося строения, т. пл. 118–120° (из разб. сп.). При окислении 510 мг посредством 650 мг  $C_6H_5CO_2H$  в 9 мл  $CHCl_3$  при 28–30° в течение 12 дней получен 5а,6а-эпокси-прегненол-3 $\beta$ -он-20, выход 50–70%. В тех же условиях из 502 мг ацетата I с последующей обработкой полученного продукта при 5–10° в течение 1 часа 1,5 мл  $H_2$  в 1,5 мл  $CHCl_3$  и 7,5 мл ацетона получено 330 мг диацетата  $\Delta^5$ -андростендиола-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (II), т. пл. 158–159° (из разб. сп.). Омыление II привело к 17-ацетату  $\Delta^5$ -андростендиола-3 $\beta$ ,17 $\beta$ , от которого известным путем можно перейти к ацетату тестостерона. Сообщение XIX см. РЖХим, 1958, 57564).

Л. Яновская  
61092. Модифицированные стероидные гормоны. Часть VIII. Некоторые 16-бром- и 16-хлорпроизводные тестостерона. Эллис, Пател, Петров (Modified steroid hormones. Part VIII. Some 16-bromo- and 16-chloro-derivatives of testosterone. Ellis B., Patel D., Petrow V.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 800–804 (англ.)

Синтезированы 16 $\beta$ -бромтестостерон (I), 16 $\beta$ -хлортестостерон (II) и 16 $\alpha$ -хлортестостерон (III). 4,5 г 3-ацетата 16 $\beta$ -бром- $\Delta^5$ -прегненодиол-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -она-20 (IV) при обработке  $NH_2OH \cdot HCl$  и  $CH_3COONa$  в воде (20°, 2 дня) дали 2,8 г оксима IV (IVa), т. пл. 175° (разл.; из водн.  $CH_3OH$ ),  $[a]_D^{25} -3^\circ$  (с 0,76). Обработка 5,8 г IVa  $POCl_3$  в пиридине (2 часа, 0°) привела к 4,2 г 3-ацетата 16 $\beta$ -бром- $\Delta^5$ -андростенол-3 $\beta$ -она-17 (V), т. пл. 175–176° (из водн.  $CH_3OH$ ),  $[a]_D^{25} +39^\circ$  (с 1,1), который восстановлен  $CrCl_2$  (45 мин.,  $CO_2$ ) в ацетат дегидроэпиадростерона (VI), т. пл. 169–170° (из водн.  $CH_3OH$ ). Кипячение 5 г V с  $HCl$ -к-той в  $CH_3OH$  (1 час) привело к 4,1 г 16 $\beta$ -бром- $\Delta^5$ -андростенол-3 $\beta$ -она-17 (VII), т. пл. 176–177° (из водн.  $CH_3OH$ ),  $[a]_D^{25} +61^\circ$  (с 0,92). Окисление по Оппенгауэру с  $(C_2H_5O)_2Al$  и циклогексановом в толуоле (10 мин.) превратило 4 г VII в 2,6 г 16 $\beta$ -бром- $\Delta^4$ -андростендиона-3,17 (VIII), т. пл. 132° (из ацетона- $C_6H_{14}$ ),  $[a]_D^{25} +184^\circ$  (с 0,98). Когда 1 г VIII восстанавливали  $NaBH_4$  в  $CH_3OH$  (12 час.), то образовалось 0,9 г продукта с т. пл. 142–143° (из ацетона- $C_6H_{14}$ ), который при окислении по методу Оппенгауэра (20°) дал 0,41 г I, т. пл. 191–193° (из  $CH_3OH$ ),  $[a]_D^{25} +73^\circ$  (с 1,03). Обработкой I метанольным  $KOH$  получен  $\Delta^4$ -андростендион-3,17, 3,17-диацетат  $\Delta^5$ ,16-андростадиендиола-3 $\beta$ ,17 (13,1 г) бромировался в  $CH_2Cl_2$  (0°) и продукт обрабатывался  $NaI$  в ацетоне (5 мин.), дав 10,9 г ацетата 16 $\alpha$ -бром- $\Delta^5$ -андростенол-3 $\beta$ -она-17 (IX), т. пл. 186° (из ацетона- $CH_3OH$ ),  $[a]_D^{25} -27^\circ$  (с 1,02). Обработка IX  $CrCl_2$  привела к VI. 10,5 г IX были омылены  $HCl$ -к-той в  $CH_3OH$  (2 дня) в 8,4 г 16 $\alpha$ -бром- $\Delta^5$ -андростенол-3 $\beta$ -она-17 (X), т. пл. 179–180° (из водн.  $CH_3OH$ ),  $[a]_D^{25} -20^\circ$  (с 0,79). 8,4 г X окислялись по Оппенгауэру аналогично VII; получено 5,9 г 16 $\alpha$ -бром- $\Delta^4$ -андростендиона-3,17 (XI), т. пл. 165–166° (из ацетона- $C_6H_{14}$ ),  $[a]_D^{25} +112^\circ$  (с 0,97). При действии  $HCl$ -к-ты на 10 г ацетата 16 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -эпокси- $\Delta^5$ -прегненол-3 $\beta$ -она-20 в  $CH_3COOH$  (1 час) получено 9,1 г 3-ацетата 16 $\beta$ -хлор- $\Delta^5$ -прегненодиол-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -она-20 (XII), т. пл. 167–168° (из водн. сп.),  $[a]_D^{25} -36^\circ$  (с 1,04), преобразованный кипячением (30 мин.) с  $NH_2OH \cdot HCl$  и  $CH_3COONa$  в воде в оксим XII (XIIa), т. пл. 207–208° (разл.; из водн. сп.),  $[a]_D^{25} -17^\circ$  (с 0,98). Обработка 7 г XIIa  $POCl_3$  в пиридине (2 часа, 0°) привела к 5 г 3-ацетата 16 $\beta$ -хлор- $\Delta^5$ -андростенол-3 $\beta$ -она-17 (XIII), т. пл. 174–175° (из водн.  $CH_3OH$ ),  $[a]_D^{25} +25^\circ$  (с 0,67). Восстановлением 200 мг XIII  $Zn$  и  $CH_3COOH$  (40 мин., 100°) получено 120 мг VI. Кипячением с  $HCl$ -к-той в  $CH_3OH$  (1 час) 5 г XIII омылены в 4 г 16 $\beta$ -хлор- $\Delta^5$ -андростенол-3 $\beta$ -она-17 (XIV), т. пл. 158–160° (водн.  $CH_3OH$ ),  $[a]_D^{25} +38^\circ$  (с 0,74). Путем окисления 4 г XIV

по Оппенгауэру получено 2,4 г 16 $\beta$ -хлор- $\Delta^4$ -андростендиона-3,17 (XV), т. пл. 173–174° (из ацетона- $C_6H_{14}$ ),  $[a]_D^{25} +190^\circ$  (с 1,02). 436 мг XV восстанавливали  $NaBH_4$  в  $CH_3OH$  (5°, 45 мин.), получено 295 мг II, т. пл. 194–196° (из ацетона- $C_6H_{14}$ ),  $[a]_D^{25} +89^\circ$  (с 1,01). Восстановление 1,3 г XV  $NaBH_4$  в  $CH_3OH$  (18 час., 20°) с последующим окислением по методу Оппенгауэра привело к 0,98 г II; 17-пропионат II, т. пл. 126–128° (из ацетона- $C_6H_{14}$ ),  $[a]_D^{25} +136^\circ$  (с 1,02). Кипячением 300 мг II с метанольным  $KOH$  (10 мин.) получено 150 мг  $\Delta^4$ -андростендиона-3,17, т. пл. 170–172°. 49 г 3-ацетата 5,6-дибромандростенол-3 $\beta$ -она-17 хлорировались в  $CS_2$  и  $CH_3COOH$  (3 дня) в 22 г 3-ацетата 5,6-дибром-16 $\alpha$ -хлорандростенол-3 $\beta$ -она-17 (XVI), т. пл. 168–170° (разл.; из ацетона),  $[a]_D^{25} -11^\circ$  (с 0,96), и 6 г в-ва с т. пл. 175–176° (разл.; из  $CH_2Cl_2$ - $CH_3OH$ ),  $[a]_D^{25} -4^\circ$ . Обработка 15,7 г XVI  $NaI$  в ацетоне (30 мин.) и затем водн.  $Na_2S_2O_3$  привела к 9,3 г ацетата 16 $\alpha$ -хлор- $\Delta^5$ -андростенол-3 $\beta$ -она-17 (XVII), т. пл. 188–190° (из  $CH_2Cl_2$ - $CH_3OH$ ),  $[a]_D^{25} -5^\circ$  (с 0,71), который при восстановлении  $Zn$  и  $CH_3COOH$  дал VI. Омылением 15 г XVII  $HCl$ -к-той в  $CH_3OH$  (2 дня) получено 11,5 г 16 $\alpha$ -хлор- $\Delta^4$ -андростенол-3 $\beta$ -она-17 (XVIII), т. пл. 179–180° (из водн.  $CH_3OH$ ),  $[a]_D^{25} +1^\circ$  (с 0,98). Обычным путем 11,5 г XVIII были окислены в 6,1 г 16 $\alpha$ -хлор- $\Delta^4$ -андростендиона-3,17 (XIX), т. пл. 179–180° (из ацетона- $C_6H_{14}$ ),  $[a]_D^{25} +159^\circ$  (с 0,57). Окисление в течение 3 час. привело к 30%-ному выходу XV, т. пл. 171–173°. 6 г XIX при восстановлении  $NaBH_4$  в  $CH_3OH$  (12 час.) дали 1,4 г в-ва нерастворимого в эфире, т. пл. 202–204°, и растворимую в эфире фракцию, окисленную по методу Оппенгауэра в 2,7 г III, т. пл. 198–199° (из ацетона- $C_6H_{14}$ ),  $[a]_D^{25} +60^\circ$  (с 0,92); 17-пропионат III, т. пл. 223–225° (из водн. сп.),  $[a]_D^{25} +27^\circ$  (с 1,01). Кипячение III с метанольным  $KOH$  (30 мин.) не изменило III. Для всех полученных соединений приведены УФ-спектральные данные. Все  $[a]_D$  измерены в  $CHCl_3$ . Часть VII см. РЖХим, 1958, 39762.

А. Камерницкий  
61093. Полярометрическое определение капропата 17-оксипрогестерона в бензилбензоате и касторовом масле. Джероза, Меландри (Determinazione polarimetrica del 17-ossiprogesterone capronato in benzoato di benzile ed olio di ricino. Gerosa Vittoria, Melandri Marcello), Ann. chimica, 1957, 47, № 12, 1388–1393 (итал.)

На основании эксперим. данных построен 3-мерный график с проекцией на одну плоскость, позволяющий определять зависимость между  $[a]_D$  р-ра капропата 17-оксипрогестерона (I) в смеси  $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$  и касторового масла, содержанием I и процентным составом растворителя.

С. Завьялов  
61094. Микробиологические и химические методы синтеза стероидов. Бремер (Sammenligning af mikrobiologiske og kemiske metoder ved syntese af steroider. Bremer O.), Ingeniøren, 1958, 67, № 4, 158–163 (датск.)

Обзор промышленных методов синтеза стероидов.  
61095. Структура рускогенина. Берн, Эллис, Петров (The structure of ruscogenin. Burn D., Ellis B., Petrow V.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 795–799 (англ.)

Авторы выделили из бельгийских сортов *Ruscus aculeatus* L. смесь (I) равных кол-в рускогенина (25D) (Ia) и неорускогенина (25L) (Ib). При окислении I по Оппенгауэру образуется  $\Delta^4$ ,25L-спироадиенон-3 (II), структура и конфигурация которого подтверждена данным УФ- и ИК-спектров и получением 2,4-динитрофенилгидразона II (III). 25D-изомер II (IV) из продуктов р-ции не выделен. При расщеплении I получен диацетат  $\Delta^5$ ,16-прегнадиендиол-1 $\beta$ ,3 $\beta$ -она-20 (V), бекмановская перегруппировка оксима которого и последующее ацетилирование дает 3-ацетат  $\Delta^5$ ,1-андро-



стендиол-1 $\beta$ ,3 $\beta$ -она-17 (VI диол) и диацетат VI (VII). Образующийся при частичном гидрировании V диацетат  $\Delta^5$ -прегнендиол-1 $\beta$ ,3 $\beta$ -она-20 (VIII) не идентичен полученному ранее (РЖХим, 1957, 48086), диацетату  $\Delta^5$ -прегнендиол-3 $\beta$ -она-20. Омыление VIII дает  $\Delta^5$ -прегнендиол-1 $\beta$ ,3 $\beta$ -он-20 (IX), который при окислении по Ошенауэру превращается в 1-дегидропротестерон (X). X образуется и при дегидратации 1 $\beta$ -оксипротестерона (XI), полученного микробиологич. окислением IX. 1-ОН-группа менее реакционноспособна. Обработка VIII водно-метанольным р-ром  $\text{KHSO}_4$  дает 1-ацетат IX (XII), осаждаемый дигитонином; ацетилирование IX в мягких условиях приводит к 3-ацетату IX (XIII), реагирующего с дигитонином. На основании изложенного для Ia и Ib принято строение  $\Delta^5$ -25D- и  $\Delta^5$ -25L-спиростендиолов-1 $\beta$ ,3 $\beta$  соответственно; I, т. пл. 197—199° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} -106^\circ$  (с 0,58). Смесь 1,8 г I, 120 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 0,05 г  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  выдерживают 2 часа при  $\sim 20^\circ$ , экстрагируют эфиром и выделяют диацетат Ia (XIV), т. пл. 190—192° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} -68^\circ$  (с 0,33); диацетат Ib (XV), т. пл. 132—134°,  $[\alpha]_D -64^\circ$ . При гидролизе XIV образуется гидрат Ia, т. пл. 210—213°,  $[\alpha]_D^{25} -116^\circ$  (с 0,76). Р-р 0,3 г I в 18 мл толуола и 3 мл циклогексана обезвоженного для Ia и Ib принято строение  $\Delta^5$ -25D- и  $\Delta^5$ -25L-изопроста-1 $\beta$  в толуоле, кипятят 4 часа и хроматографируют на 20 г силикагеля в  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Вымывание  $\text{C}_6\text{H}_6$ -эфиром, 9:1, дает II, т. пл. 206—209° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} -77,2^\circ$  (с 0,32); III, т. пл. 243—244° (разл.; из ацетона-сп.). К р-ру 3,65 г 5 $\alpha$ -25D-спиростанона-3 (тигогенона) в 150 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  приливают р-р 4,1 г (3 экв)  $\text{Br}_2$  в 25 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , через 12 час. при  $\sim 20^\circ$  выливают в воду и получают 2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,23 $\beta$ -трибром-5 $\alpha$ -25D-спиростанон-3 (XVI), выход 1,55 г, т. пл. 192° (разл.). Полученный XVI кипятят 2 часа с 15 мл коллидина, отфильтровывают бромипират, 0,93 г, экстрагируют эфиром и выделяют  $\Delta^{1,4}$ -23 $\beta$ -бром-25D-спиростанон-3, выход 1,8 г, т. пл. 192—195°, который при нагревании с 60 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 6 г  $\text{NaI}$  30 час. при 100° образует IV, т. пл. 198—200° (из водн. ацетона),  $[\alpha]_D^{20} -70,4^\circ$  (с 0,64). Смесь 15 г I, 30 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , 15 мл пиридина и 5 г  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  кипятят 2,5 часа, выливают в воду, экстрагируют эфиром и выделяют триацетат ф-рускогенина (XVII), т. пл. 96—98° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$  (с 1,0). Р-р 10 г XVII в 100 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  обрабатывают 2,9 г  $\text{CrO}_3$  в 30 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , через 1 час выливают в воду, экстрагируют эфиром и кипятят 2 часа с 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Смесь упаривают в вакууме, растворяют в эфире, остаток хроматографируют на 150 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в бензоальном р-ре и получают V, т. пл. 127—129°,  $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$  (с 0,8); оксим V (XVIII), т. пл. 188—192° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} +5,1^\circ$  (с 0,78). Смесь 4,75 г XVIII, 50 мл пиридина, 5 г  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$  выдерживают 18 час. при 0°, выливают в 300 мл холодной 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и оставляют образующуюся суспензию при  $\sim 20^\circ$  на 3 суток. Экстрагируют эфиром, продукт реакетилируют  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в пиридине (100°, 1 час), хроматографируют и выделяют VI, т. пл. 94—98° (из ацетона-гексана),  $[\alpha]_D +17,85^\circ$  (с 0,62). 0,35 г VI обрабатывают смесью 5 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 0,05 г  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}$  при  $\sim 20^\circ$  2 часа, разбавляют водой и получают VII, т. пл. 149—151°,  $[\alpha]_D^{20} +20,7^\circ$  (с 0,99). Гидрирование 2 г V в 100 мл спирта в присутствии 0,4 г 2%-ного  $\text{Pd/BaCO}_3$  дает VIII, т. пл. 166—168° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{22} +45,4^\circ$  (с 0,74). Р-р 1,7 г VIII в 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  обрабатывают р-ром 4,6 г  $\text{KOH}$  в 15 мл воды при  $\sim 20^\circ$  18 час. и высаживают водой IX, т. пл. 187—190° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D +26,2^\circ$  (с 0,81). Окисление 1,15 г IX аналогично окислению I приводит к X, т. пл. 155—157° (из ацетона-гексана),  $[\alpha]_D^{20} +131,7^\circ$  (с 0,88). Микробиологич. окисление 0,2 г IX *Corynebacterium mediolanum* дает XI, т. пл. 153°,  $[\alpha]_D^{25} +192^\circ$  (с 0,11).

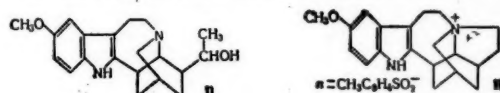
При кипячении 8 мг XI с р-ром  $\text{KOH-CH}_3\text{OH}$  1 час образуется X, т. пл. 138—143°. К р-ру 2 г VIII в 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  приливают р-р 5 г  $\text{KHSO}_4$  в 100 мл воды, выдерживают 18 час. при  $\sim 20^\circ$ , разбавляют водой, экстрагируют эфиром и получают XII, т. пл. 161—163°,  $[\alpha]_D^{20} +50^\circ$  (с 0,93). Смесь 0,7 г IX, 3 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 1 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  выдерживают 2 часа при 60° и 2 суток при  $\sim 20^\circ$ , экстрагируют эфиром и выделяют IX, выход 0,3 г. Остаток из маточных р-ров хроматографируют на 20 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  и получают XIII, т. пл. 188—190° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} +31,2^\circ$  (с 0,63).  $[\alpha]_D$  определены в  $\text{CHCl}_3$ . Приведены  $\lambda_{\text{макс}}$  II—VIII, X, XI, XIV, XV, XVIII и  $\nu_{\text{макс}}$  II, IV, X. М. Бурмистрова

61096. О сердечных гликозидах. Сообщение 9. Моно- и бис-дигитоксозиды дигоксигенина, два новых гликозида из *Digitalis lanata*. Хак, Кайзер, Шпинглер (Digoxigenin-mono- und bis-digitoxosid, zwei neue Glykoside der Digitalis lanata. 9. Mitteilung über Herzglykoside. Haack E., Kaiser F., Spingler H.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 24, 633—634 (нем.).

Из экстракта листьев *Digitalis lanata* после ферментации и хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и на пропитанном  $\text{HCONH}_2$  порошке целлюлозы (см. сообщение 8, РЖХим, 1958, 18091) наряду с дигоксигенином (I) и тридигитоксозидом (II) выделены также новые гликозиды: монодигитоксозид I (III),  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_8$ , выход 0,0002%, т. пл. 212—215°,  $[\alpha]_D^{20} +1,4 \pm 1^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), и бис-дигитоксозид I (IV),  $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{O}_{11}$ , выход 0,001%, т. пл. 219—222°,  $[\alpha]_D^{20} +42,4 \pm 1^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). III и IV получены также при частичном кислотном гидролизе II. Приведены значения  $R_f$  для I—IV и данные об УФ-спектрах III и IV. Г. Сегаль

61097. Ибоксиганин, новый алкалоид из *Iboga*. Гутарель, Першерон, Жано (Liboxygaine, nouvel alcaloïde de l'iboga. Goutarel Robert, Percheron François, Janet Maurice-Marie), Acad. sci., 1958, 246, № 2, 279—281 (франц.).

Из коры корней *Iboga* из Габуна с выходом 4,7% выделена сумма алкалоидов, при хроматографии которой на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и вымывании  $\text{C}_6\text{H}_6$  получены ибоксиганин (I), ибоксиганин, табернавтеин, а при вымывании эфиром — новый алкалоид ибоксиганин,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$  (II), выход



0,26%, т. пл. 234° (из эф.),  $[\alpha]_D -5^\circ$  (хлф.). II содержит  $\text{OCH}_3$ -спирт. вторичную OH- и  $\text{C-CH}_3$ -группы и группировку  $\text{>C-CHON-CH}_3$ . Двойные связи, гидрируемые на Pt, отсутствуют. УФ-спектр II соответствует производным 5-метоксииндола. ИК-спектры I и II похожи. Предложена структурная формула II. При действии  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  на II происходит замыкание 5-членного цикла с участием  $\text{CH}_3$ -группы и получается тозилат четвертичного аммониевого основания  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (III), т. пл. 257° (из  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ). Рассмотрен механизм этого превращения. Предложенная для II формула согласуется с теорией биогенеза алкалоидов *Iboga*. А. Васильев

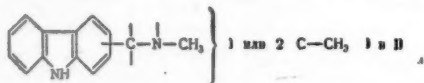
61098. Алкалоиды из *Rauwolfia verticillata* Baill. Лю Чжу-цзинь, Лу Жэнь-жун, Ши Ли-лань, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1958, № 2, 52—53 (кит.).

Из *R. verticillata* Baill. выделен новый алкалоид саматин (I)  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ , т. пл. 231° (разл.); хлоргидрат (XI)  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}(27)\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ , т. пл. 300°,  $[\alpha]_D^{20} +14,5^\circ$  (вода); бромгидрат  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ ,

т. пл. 295°; йодгидрат  $C_{20}H_{25}O_3N_2J$ , т. пл. 286—287°; нитрат  $C_{20}H_{25}O_3N_2$ , т. пл. 295—296°; перхлорат  $C_{20}H_{25}O_7N_2Cl$ , т. пл. 287—288°. По свойствам I и его производные похожи на алкалоид раувольфии, выделенный из *R. caffra* Sond. (J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 2412). I нерастворим в неполярных органич. р-рителях, растворим в  $CH_3OH$ , воде,  $CH_3COOH$ , разб.  $HCl$  и  $NaOH$ . ХГ I дает зеленую, затем коричневую окраску с  $FeCl_3$ . I легко окисляется  $KMnO_4$ , бромруется подобно 5-оксиндолным алкалоидам (сарпагину, акуаминну). УФ-спектр I также похож на спектры 5-оксиндолных алкалоидов. I, возможно, является четвертичным аммониевым основанием и имеет скелет кохимбина. ХМГ I снижает кровяное давление. Чэнь Чан-бай

61099. Алкалоиды *Aspidosperma*. Сообщение 2. Побочные алкалоиды *Aspidosperma ulei* Mgf. Шмунц, Хунцикер (Die Nebenalkaloide von *Aspidosperma ulei* Mgf. *Aspidosperma-Alkaloide*. 2. Mitteilung. Schmutz J., Hunziker F.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 288—294 (нем.).

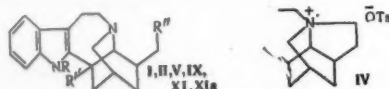
Ранее (РЖХим, 1958, 14654) из коры корней *Aspidosperma ulei* Mgf., кроме улеина, в незначительном кол-ве выделены 3 новых алкалоида — и-алкалоиды В



(I), С (II) и D (III): I,  $C_{18}H_{20}N_2$ , т. пл. 215—218° (разл.; из  $CH_3OH$ ); II,  $C_{18}H_{20}N_2$ , т. пл. 249—252° (разл.; из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} +112^\circ$  (с 0,99;  $C_6H_5N$ ); III,  $C_{17}H_{18}N_2$ , т. пл. 308—312° (разл.; из  $CH_3OH$ ). I и II содержат 1 или 2  $C-CH_3$ -группы. На основании данных УФ-спектров эти алкалоиды являются производными карбазола. Предложена частичная ф-ла I и II. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 14654. Т. Платонова

61100. Воакангарин, новый алкалоид из *Voacanga africana* Stapf. Штауффахер, Зебек (Voacangarin, ein neues Alkaloid aus *Voacanga africana* Stapf. Stauffacher D., Seebeck E.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 169—180 (нем.).

Из коры *Voacanga africana* Stapf выделен новый алкалоид воакангарин (I), для которого на основании р-ций расщепления предложено строение оксикарбо-



I R = H, R' =  $COOCH_3$ , R'' =  $CH_2OH$ ; II R = R' = H, R'' =  $CH_2OH$ ; IV Ts =  $n-C_8H_{17}SO_3$ ; V R = R' = H, R'' =  $CH_2$ ; IX R = H, R' = R'' =  $CH_2OH$ ; XI R + R' =  $-C(CH_3)_2OCH_2-$ , R'' =  $CH_2OH$ ; XIIa R + R' =  $-C(CH_3)_2OCH_2-$ , R'' =  $CH_2OSO_2CH_3$ .

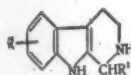
метоксинабоганина. Гидролизом и декарбоксилированием I превращен в декарбометоксивоакангарин (II), претерпевающий под действием  $n-C_8H_{17}SO_3Cl$  (III) циклизацию с образованием тозилата (IV). Восстановление последнего Na и  $C_2H_5OH$  приводит к смеси ибоганина (V) и его  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров (VI, VII и VIII соответственно). Этим установлено строение углеродного скелета I и положение OH-группы. Положение  $CH_2OOC$ -группы определено восстановлением I до диола (IX), обработкой которого  $HCl$  в ацетоне (X) получен аминокеталь (XI). В аналогичных условиях II не изменяется. О-ацетильное производное XI (XIIa) не содержит OH- и NH-групп (по ИК-спектру) и при гидролизе дает IX и X. Полученную экстракцией 20 кг измельченной коры *V. africana*  $C_2H_5OH-CH_3COOH$  смесь алкалоидов разделяют распределением между 5%-ной  $CH_3COOH$  и  $CHCl_3$  на сильные (240 г) и слабые (450 г) основания; из смеси последних хроматографией на  $Al_2O_3$  и фракционным распределением

между  $CHCl_3$  и цитратно-фосфатным буфером (рН 2,9) выделены: воакангин (33 г), воакамин (139,7 г), воакорин, вобтузин (5,2 г) и I, выход 50 г, двойная т. пл. 92—94° и 166—167° (из бзл.-петр. эф.), 166—167° (из эф.),  $[\alpha]_D^{20} -29 \pm 2^\circ$  (с 0,502; хлф.). 1,5 г I кипятят 2 часа с 20 мл 20%-ного метанольного КОН, упаривают в вакууме, остаток нагревают 5 час. с 15 мл конц.  $HCl$ , выделяют II, выход 925 мг, т. пл. 234—236° (из сп.),  $[\alpha]_D^{20} +15 \pm 2^\circ$  (с 0,408; хлф.). 535 мг II и 450 мг III в 15 мл абс.  $C_6H_5N$  выдерживают 20 час. при  $\sim 20^\circ$ , выделяют IV, выход 625 мг, т. пл. 258—260° (из  $CH_3OH$ -эф.). К 425 мг IV в 40 мл кипящего  $C_2H_5OH$  прибавляют за 1 час 5 г Na, приливают 5 мл воды, упаривают до  $\sim 10$  мл, прибавляют 30 мл воды и  $C_6H_5$ -эфиром (1:1) экстрагируют смесь V—VIII, разделяемую хроматографией на  $Al_2O_3$ , получают: V, выход 21 мг, т. пл. 150—151° (из абс. сп.),  $[\alpha]_D^{20} -52 \pm 2^\circ$  (с 0,124; сп.); VI, выход 91 мг, т. пл. 143—145° (из сп.),  $[\alpha]_D^{20} -95 \pm 3^\circ$  (с 0,106; сп.); VII, выход 27 мг, т. пл. 185—186° (из сп.),  $[\alpha]_D^{20} -120 \pm 10^\circ$  (с 0,062; сп.); VIII, выход 41 мг, т. пл. 191—192° (из сп.),  $[\alpha]_D^{20} -8 \pm 4^\circ$  (с 0,092; сп.). 680 мг I и 150 мг  $LiAlH_4$  в 30 мл абс. эфира кипятят 3 часа и после обычной обработки выделяют IX, выход 640 мг, т. пл. 120—122° (из эф.),  $[\alpha]_D^{20} +46 \pm 2^\circ$  (с 0,398; хлф.); O-ацетильное производное (IXa), т. пл. 170—171° (из эф.). В р-р 230 мг IX в 25 мл абс. X пропускают ток сухого  $HCl$  (230 мг за 15 мин.), выдерживают 15 мин. при  $20^\circ$ , упаривают, прибавляют водн. р-р  $NaHCO_3$  и эфиром экстрагируют XI, очищаемый хроматографией на  $Al_2O_3$ , выход 195 мг. 180 мг XI оставляют на 20 час. при  $\sim 20^\circ$  с 4 мл  $(CH_3CO)_2O-C_6H_5N$  (1:1), выделяют XIIa, выход 183 мг, т. пл. 178—179° (из эф.-петр. эф.),  $[\alpha]_D^{20} -21 \pm 2^\circ$  (с 0,643; хлф.). Гидролизом 50 мг XIIa 6 мл 1 н.  $H_2SO_4$  и 1 мл  $C_2H_5OH$  при  $\sim 20^\circ$  2 часа получены X, выход 98%, и IX, выход 27 мг. Приведены кривые ИК-спектров I, II, IV—VIII и УФ-спектра I и данные УФ-спектров II, IV, V, IX, IXa, XI и ИК-спектров IXa и XIIa. Л. Неймак

61101. Синтетические модели алкалоидов, снижающие давление крови. I. 1-аралкил-1,2,3,4-тетрагидроноргарманы. Протива, Иллек, Гахова, Новак, Вейделек, Адлерова (Synthetické modely hypotenzivně účinných alkaloidů I. 1-aralkyl-1,2,3,4-tetrahydronorharmany. Protiva Miroslav, Jilek Jiří O., Nachová Erika, Novák Ludvík, Vějšek Zdeněk J.; Adlerová Editka, Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1915—1922 (чешск.)). Описываемые в работе 1-аралкил-1,2,3,4-тетрагидроноргарманы, изображаемые общей структурной формулой А, отличаются гипотензивным действием, подобным действию резерпина. Восстановлением 3-индолпиридина нитрила действием Na в спирте или же скелетным Ni под давлением или при помощи  $LiAlH_4$  получают триптамин (I), выход 52—56%, т. кип. 158°/0,5 мм, т. пл. 112—113° (из бзл.). 5-метокситриптамин, т. пл. 120—121°, и 7-метокситриптамин, т. пл. 134—135°, получают по Шпету и Ледереру (Späth E., Lederer E., Ber. 1930, 63, 2102). Гидролизом  $(CH_3)_2C(C_6H_5)CN$  водн. КОН получают  $(CH_3)_2C(C_6H_5)CONH_2$ , т. пл. 160°, который при дальнейшем гидролизе в КОН дал  $(CH_3)_2C(C_6H_5)COOH$ , т. пл. 77°, из которой действием  $SOCl_2$  получают хлорангидрид (II), выход 90%, т. кип. 109°/16 мм. Нейтрализацией бензольного р-ра соответствующего триптамина бензольным р-ром соответствующей к-ты, напр., фенилуксусной (ФНУ), кипячением и охлаждением получают: 7-метокситриптаминную соль ФНУ (III), т. пл. 190°, 5-метокситриптаминную соль ФНУ (IV), т. пл. 160°, триптаминную соль дифенилуксусной к-ты, т. пл. 193,5—194,5°, и триптаминную соль ФНУ (V), т. пл. 178—179°. Следующие триптамины получают: а) 1-часовым нагрева-



нием соответствующей триптаминавой соли выше ее т-ры плавления; б) нагреванием эквимолярной смеси соответствующего I с соответствующей к-той; в) из соответствующего I и хлорангидрида соответствующей к-ты в  $C_6H_6$  в присутствии водн. NaOH при  $\sim 20^\circ$ . 5-метокситриптамин ФНУ (VI), т. пл.  $117^\circ$  (из  $CH_3OH$ ), получен из IV по методу а, выход 80%. Триптаминд 4-метокси-ФНУ (VII), т. пл.  $155-156^\circ$  (из  $CH_3OH$ ), получен из I и метокси-ФНУ по методу б, выход 46%. Триптаминд  $\alpha$ -фенилизомасляной к-ты (VIII), т. пл.  $137-138^\circ$  (из бзл.), получен из I и IV по методу в, выход 91%. Триптаминд ФНУ (IX), т. пл.  $145-146^\circ$  (из  $CH_3OH$ ), получен из V по методу а, выход 72%, или же из I по методу б (46%). Триптаминд  $\beta$ -фенилпропионовой к-ты (X), т. пл.  $72-73^\circ$  (из водн.  $CH_3OH$ ), получен из I по методу в, выход 30%. Триптаминд  $\gamma$ -фенилмасляной к-ты (XI), т. пл.  $112-113^\circ$  (из бзл.), синтезирован из I по методу б, выход 45%. Триптаминд дифенилуксусной к-ты, т. пл.  $145^\circ$  (из  $CH_3OH$ ), получен из I по методу в, выход 90%, или же по методу б. Этот триптаминд не удалось циклизовать в соответствующий 3,4-дигидроноргарман. Триптаминд 1-нафтилуксусной к-ты (XII), т. пл.  $157-158^\circ$  (из  $CH_3OH$ ), получен из I по методу б, выход 79%, 7-метокситриптаминд ФНУ (XIII), т. пл.  $101-102^\circ$  (из водн.  $CH_3OH$ ), получен из III по методу а, выход 60%. Кипячением X с  $POCl_3$  в  $C_6H_6$  1 час получают 1-(2-фенилэтил)-3,4-дигидроноргарман (XIV); пикрат, т. пл.  $189^\circ$  (из  $CH_3OH$ ). Неочищ. XIV (2,6 г) восстанавливают при помощи 10 г Na в 120 мл спирта в 1-(2-фенилэтил)-1,2,3,4-тетрагидроноргарман (XV), выход 1,7 г, т. пл.  $75^\circ$  (из  $CH_3OH$ ); хлоридат, т. пл.  $258-259^\circ$  (из  $CH_3OH$ ); метансульфонат (МС), т. пл.  $242-243^\circ$ . Как XIV, из 5 г XI получают 6 г неочищ. 1-(3-фенилпропил)-3,4-дигидроноргармана (XVI); пикрат, т. пл.  $164-165^\circ$  (из  $CH_3OH$ ). XVI, восстановленный как в случае XV, дал 1-(3-фенилпропил)-1,2,3,4-тетрагидроноргарман; МС, т. пл.  $245-247^\circ$ . Другие 1,2,3,4-тетрагидроноргарманы общей ф-лы А получают (поскольку не указано иначе) циклизацией соответствующего триптамина (как XIV) и восстановлением образовавшегося неочищ. 3,4-дигидроноргармана (как XV): А, R = H, R' =  $C_6H_5C(CH_3)_2$ , (из VIII) МС, т. пл.  $225-226^\circ$ ; R = H, R' = 5,6,7,8-тетрагидро-1-нафтилметил (из XIII), хлоридат, т. пл.  $247-253^\circ$  (из водн. сп.); МС, т. пл.  $239-241^\circ$ ; R = 6- $OCH_3$ , R' =  $C_6H_5CH_2$ , (из VI) МС, т. пл.  $249^\circ$ ; R = 8- $OCH_3$ ; R' =  $C_6H_5CH_2$ , (из XIII) МС, т. пл.  $249-250^\circ$ ; R = H, R' = 4- $OCH_3C_6H_4CH_2$ , из (VII) или же стоянием 24 г хлоридата I с 24 г 4- $CH_3OC_6H_4CH_2COSOON$  в 600 мл воды и 360 мл ацетатного буфера (рН 3,8) в течение 40 дней при  $37^\circ$ , декарбосилированием образовавшейся 1-(4-метоксibenзил)-1,2,3,4-тетрагидроноргарман -1-карбонной к-ты (т. пл. неочищ.  $223-225^\circ$ ; разл.) пропусканием HCl (газ) в ее суспензию в кипящем  $CH_3OH$ , растворением неочищ. продукта в  $CHCl_3$  и фильтрованием через  $Al_2O_3$ ; хлоридат, т. пл.  $252-254^\circ$  (из  $CH_3OH$ ); МС, т. пл.  $252-253^\circ$ ; А, R = H; R' =  $C_6H_5$ , т. пл.  $157-159^\circ$ , циклизацией бензальтриптамина (Hoshino T., Kotake J., Liebig's Ann. Chem., 1935, 516, 76); хлоридат, т. пл.  $258-260^\circ$ ; МС, т. пл.  $250-251^\circ$ ; R = H, R' =  $C_6H_5CH_2$  (XVII), (из IX или же из хлоридата I и  $C_6H_5CH_2CHO$  (Hahn G., Ludewig H., Ber., 1934, 67, 2031)), МС, т. пл.  $258-260^\circ$ ; R = H, R' = 3,4- $(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$ , (из хлоридата I и 3,4- $(CH_3O)_2C_6H_3CH_2COSOON$  (РЖХим, 1956, 58170)), МС, т. пл.  $236-238^\circ$ . Из XVII дегидрированием (Clemo G. R., Swan G. A., J. Chem. Soc., 1946, 621) получают 1-бензилноргарман; МС, т. пл.  $210-211^\circ$  (из сп.-ацетона) А. Emr



61102. Расщепление 3-хлортропана цианистым калием. Арчер, Льюис, Зениц (The cleavage of 3-tropanyl chloride with potassium cyanide. Archer S., Lewis T. R., Zenitz Bernard), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 958-962 (англ.).

При действии KCN на 3-хлортропан (I), полученный из тропина (II), происходит расщепление с образованием смеси стереоизомеров (CC) 2-аллил-5-циан-1-метилпирролидина (III). Р-ция KCN с полученным из псевдотропина (IV) *n*-толуолсульфонильным эфиром (V) также приводит к III, тогда как изомер I, полученный из IV, не расщепляется в тех же условиях. Это указывает на стереоспецифичность расщепления и на обращение конфигурации при превращении II в I. Действием водн.  $CH_3OH$  III переведен в CC соответствующего метилового эфира (VI), а действием  $C_6H_5MgBr$  в CC 2-аллил-1-метил-5-фенилпирролидина (VII), дигидропроизводное (VIII) которого при гофмановском расщеплении дало 4-диметиламино-1-фенилгептан-1 (IX). Гидрированием последнего получен 4-диметиламино-1-фенилгептан (X), строение которого подтверждено синтезом из  $\gamma$ -фенилбутиронитрила (XI) через 1-фенилгептанон-4 (XII) и 4-амино-1-фенилгептан (XIII). Образование III из I является новым примером 1,3-расщепления и аналогично превращению хинина в никтин. К 70,6 г II в 475 мл  $CHCl_3$  при т-ре от  $-10$  до  $-20^\circ$  за 30 мин. прибавляют р-р 130,9 г  $SOCl_2$  в 475 мл  $CHCl_3$ , выдерживают 3 часа при  $60-70^\circ$  и отфильтровывают хлоридат I, выход 61,8 г, т. пл.  $242-243^\circ$  (разл.; из 95%-ного сп.); основание I, т. кип.  $60-61/2$  мм,  $n_D^{25}$  1,4998; пикрат, т. пл.  $218-224^\circ$  (из сп.). 14,1 г IV в 25 мл абс.  $CHCl_3$  и 8 г  $C_6H_5N$  смешивают при  $-20^\circ$  с 20 г  $n-CH_3C_6H_4SO_2Cl$  в 25 мл абс.  $CHCl_3$ , выдерживают при  $-5^\circ$  3 дня, добавляют водн. р-р  $K_2CO_3$  и из органич. слоя выделяют V в виде *n*-толуолсульфонатной соли, выход 74%, т. пл.  $163-164^\circ$  (из *изо*- $C_3H_7OH$ ). 51 г I в 225 мл спирта и 22,1 г KCN в 85 мл воды кипятят 5 час., из упаренного фильтрата пентаном экстрагируют III, выход 40,2 г, т. кип.  $68-70/2$  мм,  $62-63/1$  мм,  $n_D^{25}$  1,4660-1,4668, 3,25 г KCN в 5,6 мл воды и 20 мл спирта, 4,5 г  $KHCO_3$  и 21 г V кипятят 16 час., охлаждают и эфиром экстрагируют III, выход 61%. Через р-р 30 г III в 300 мл  $CH_3OH$  и 3,8 мл воды пропускают ток HCl 1 час, оставляют на 24 часа при  $\sim 20^\circ$  и выделяют VI, выход 21,7 г, т. кип.  $67-70/2$  мм,  $n_D^{25}$  1,4610.  $C_6H_5MgBr$  (из 26,7 г  $C_6H_5Br$  и 4,6 г Mg) в 150 мл эфира и 18 г III в 100 мл эфира кипятят 1 час, заменяют эфир на  $C_6H_6$ , кипятят еще 3 часа, оставляют на  $\sim 12$  час. при  $\sim 20^\circ$ , разлагают 120 мл 6 н. HCl и выделяют VII, выход 17,8 г, т. кип.  $69-70/0,1$  мм,  $n_D^{25}$  1,5235, 10,4 г VII в 200 мл абс. спирта гидрируют с 0,2 г  $PtO_2$ , получают VIII, выход 8,5 г т. кип.  $111-113/4$  мм,  $n_D^{25}$  1,5090; йодметилат (VIIIa), т. пл.  $126-130^\circ$  (из ацетона). 12 г VIIIa и  $Ag_2O$  (из 12,6 г  $AgNO_3$ ) в 100 мл воды кипятят 1 час, выделяют IX, выход 5 г, т. кип.  $125-128/4$  мм,  $n_D^{25}$  1,5200. 2,3 г IX гидрируют с 0,1 г  $PtO_2$  в 200 мл 95%-ного спирта, получают X; пикрат, т. пл.  $92,5-94^\circ$  (из сп.). К р-ру  $n-C_3H_7MgJ$  (из 68 г  $C_3H_7J$  и 10,2 г Mg) в 400 мл эфира добавляют по каплям р-р 43,5 г XI в 100 мл эфира, заменяют эфир на  $C_6H_6$ , кипятят 3 часа, разлагают кипячением (5 час.) с 200 мл 6 н. HCl и выделяют XII, выход 23 г, т. кип.  $96-98/0,1$  мм,  $n_D^{25}$  1,5022; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл.  $85-87^\circ$  (из сп.). 23 г оксима IX восстанавливают 20 г  $LiAlH_4$  в эфире (6 час. кипячения,  $\sim 12$  час. при  $\sim 20^\circ$ ), выделяют XIII, выход 7,6 г, т. кип.  $93-95/0,1$  мм. 7 г XIII в 14,5 мл 98%-ной HCOOH и 17 мл 37%-ного HCHO нагревают 5 час. при  $100^\circ$ , выделяют X, выход 5 г, т. кип.  $100-110/0,1$  мм. Приведены кри-вые ИК-спектров III и VII.

Л. Нейман

61103. Синтез некоторых производных алкалоидов XI. Дубравкова, Ежо, Шефчович, Вотичкий (Syntéza niektorých derivátov alkaloidov. XI. Dúbraková L., Ježo I., Šeščovič P., Voťický Z.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 11, 656—659 (словацк.; рез. русск., нем.)

Описан синтез 5-метилаллолупинана (I) из 6-метил-2-винилпиридина (II). Конденсацией 0,1 моля II с 0,2 моля  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_3$  (пропускание  $\text{HCl}$  4—6 час., кипячение 5 час.) получают 1-[6'-метилпиридил-(2')]-



3-карботоксипентанон-4 (III), выход 60%, т. кип. 142—146°/0,25 мм. Щел. р-р продукта омыления и декарбоксилирования III (кипячение с конц.  $\text{HCl}$  6 час.) извлекают эфиром и получают 1-[6'-метилпиридил-(2')]-пентанон-4 (IV), выход 90%, т. кип. 92—94°/10 мм; полухлоридат, т. разл. 185—186°. Гидрированием 0,06 моля IV в 120 мл абс. спирта (4 г скелетного Ni 150 ат, 200—220°) с выпариванием подкисленного фильтрата досуха и извлечением щел. р-ра остатка эфиром получают I, выход 61%, т. кип. 53—55°/8 мм; полухлоридат, т. разл. 185—186°, пикрат, т. пл. 156—158°. Сообщение X см. РЖХим, 1958, 28943. Р. Топштейн

61104. Синтез некоторых производных алкалоидов XII. Ежо, Калач (Syntéza niektorých derivátov alkaloidov. XII Ježo I., Kaláč V.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 12, 696—702 (словацк.; рез. русск., нем.)

Описан синтез (±)-1-оксиметилпирролидина (I). Двойной конденсацией по Михаэлису получены  $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3$  (II) (из  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и выход 64,9%, т. кип. 102—105°/0,4 мм,  $n_D^{22}$  1,4405) и этиловый эфир 2-метоксиметил-3-нитропимелиновой к-ты (III) из II и  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$  в присутствии небольшого кол-ва гидрохинона и Si-порошка; выход III 52%. т. кип. 169—170°/0,1 мм,  $n_D^{22}$  1,4473. Восстановительная циклизация 0,1 моля III в 300 мл абс. диоксана (5 г скелетного Ni, 80 ат, 2 часа) приводит к 2-(β-карботокси-α-метоксиметилэтил)-пирролидону-(5) (IV), выход 82%, т. кип. 185—188°/0,5 мм,  $n_D^{22}$  1,4752. 0,075 моля IV в 200 мл абс. эфира приливают по каплям к взвеси 0,25 моля  $\text{LiAlH}_4$  в 200 мл абс. эфира и кипятят 5 час.; по охлаждению разлагают водой, подщелачивают (150 мл 55%-ного  $\text{KOH}$ ), водн. слой извлекают эфиром и получают 2-(3'-окси-1'-метоксиметилпропил)-пирролидин (V), выход 78%, т. кип. 153—157°/9 мм,  $n_D^{22}$  1,4816. При влипании охлажд. водой V в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , насыщ.  $\text{HBr}$ -газом,  $\text{OH}$ -группа замещается  $\text{Br}$  с одновременным разрывом эфирной связи и образованием 2-(3'-бром-1'-оксиметилпропил)-пирролидина; при нагревании его (после отгонки  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) с 10 г  $\text{NaOH}$  в 50 мл воды (100°, 2 часа) отщепляется  $\text{HBr}$  с образованием I; выход I из  $\text{CHCl}_3$ -экстракта 90%, т. кип. 141—144°/9 мм,  $n_D^{22}$  1,4975; пикрат, т. пл. 190—191° (из сл.); из маточного р-ра выделено небольшое кол-во пикрата, т. пл. 173—174°. На основании найденных величин т-р плавления полученных пикратов сделан вывод, что синтезированный продукт является смесью изотропеканала и линделофидина, т. е. из 4 возможных стереоизомерных форм I в данном случае преимущественно образуются две, принадлежащие к ряду гелиотрида. Конденсацией II с  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$  получен метиловый эфир 5-карботокси-4-метоксиметил-3-нитрокапроновой к-ты, выход 58,5%, т. кип. 158°/0,1 мм,  $n_D^{22}$  1,4526. Р. Топштейн

61105. Синтез 5-метоксидигидроцинхоинамина из хинина. Ишикава (Synthese von 5-Methoxydihydro-

cinchonamin aus Chinin. Ishikawa Masayuki), Pharm. Bull., 1957, 5, № 5, 497—498 (нем.)

Полученные ранее из дигидрохинина 2 стереоизомерных 2'-оксогексатидрохинина (I) (омыляют спирт. р-ром  $\text{KOH}$ .  $\text{Na}$ -соль полученной аминокислоты,  $(\text{CH}_3)_3\text{COLi}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 70 час., из-за часть реакционной массы этерифицируют спиртом,  $\text{HCl}$  (газ), получают 3'-этилхиноуклидил-(6')-(2-карботоксиметил-5-метокси)-индол (II), т. пл. 139—140°, хлоргидрат, т. пл. 215—216°. II при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  образует 5-метоксидигидроцинхоинамин (III), т. пл. 180—184°,  $[\alpha]_D^{25} +136^\circ$  (95%-ный сл.), хлоргидрат, т. пл. 213—215°. Приведены данные ИК-спектра II и УФ-спектра III. Ю. Малина

61106. Синтез дигидроцинхоинамина из дигидроцинхоина. Отмаи, Ишикава (Synthese von Dihydrocinchonamin aus Dihydrocinchonin. Ochiai Eiji, Ishikawa Masayuki), Pharm. Bull., 1957, 5, № 5, 498—500 (нем.)

Осуществлен синтез дигидроцинхоинамина (I) из дигидроцинхоина (II). Из II аналогично превращению дигидрохинина последовательно получают дигидроцинхонин-*ar*-N-окись, т. пл. 237—238,5°; 2'-хлордигидроцинхонин, т. пл. 230—231°; 2'-оксидигидроцинхонин (III), т. пл. 261—262°. III при гидрировании под давлением над скелетным Ni при 80° образует два стереоизомерных 2'-оксогексатидрохинина (IV и V), IV, т. пл. 189—190,5°,  $[\alpha]_D^{25} +148^\circ$  (сл.); ацетат IV, т. пл. 154—156°; ацетат V, т. пл. 227—228°; пикрат V, т. пл. 226°. IV или V нагреванием с 10%-ным спирт. р-ром  $\text{KOH}$  (30 час.) переводят в аминокислоту (VI).  $\text{Na}$ -соль VI,  $(\text{CH}_3)_3\text{COLi}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 70 час. кислоту часть реакционной смеси этерифицируют спиртом +  $\text{HCl}$  (газ), получают этиловый эфир 2-(3'-этилхиноуклидил)-индол-3-уксусной к-ты (VII), т. пл. 79—80°. VII восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  в I, т. пл. 163°,  $[\alpha]_D^{25} +106^\circ$  (сл.); хлоргидрат, т. пл. 225—227°; нитрат, т. пл. 232—234°. УФ-спектр I идентичен с приведенным ранее (Prelog и др., Helv. chim. acta, 1950, 33, 160). ИК-спектры I и природного дигидроцинхоина совпадают. Смешанная проба не дает депрессии т-р плавления. Приведены данные УФ-спектров IV, V, I. Ю. Малина

61107. О строении матрина. XXVII. Полный синтез алломатридина (1) Окуда (Über die Konstitution des Matridins. XXVII. Totalsynthese des Allomatridins. (1). Okuda Shigenobu), Pharm. Bull., 1957, 5, № 5, 462—467 (нем.)

Осуществлен синтез 5-оксопиридо-[2,3]-хинолизина (I), основного промежуточного соединения в синтезе алломатридина. Конденсацией 2-хлор-3-цианпиридина (II) и α-пиколилданида (III) получают 5-нито-11-цианпиридо-[2,3]-хинолизин (IV). Нагреванием с конц.  $\text{HCl}$  IV переводят в 5-оксо-11-цианпиридо-[2,3]-хинолизин (V), который получают также конденсацией метилового эфира 2-хлорникотиновой к-ты (VI) с III. IV или V при нагревании с конц.  $\text{HCl}$  образуют 2-(2-пиридилметил)-никотиновую к-ту (VII). Для выяснения строения VII ее перегоняют с натровой известью, получают 2,2'-дицианпириметан (VIII). VII с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  образует I. К суспензии 10 г  $\text{NaNH}_2$  в 300 мл абс. эфира прибавляют по каплям 20 г III в 300 мл абс. эфира в атмосфере  $\text{N}_2$ , нагревают 1 час, прибавляют в течение 20 мин. 20 г II в 400 мл абс. эфира, осадок отделяют, промывают эфиром, водой, получают IV, т. пл. 285° (из диоксана). 30 г IV, 50 г конц.  $\text{HCl}$ , 150 мл воды и 1,6 л спирта нагревают 20 час., при охлаждении выделяют V, выход 21,8 г, т. пл. 275° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). К  $\text{Na}$ -соли III (из I и III), 0,4 г  $\text{NaNH}_2$  в 10 мл абс. эфира прибавляют 1 г VI в 10 мл абс. эфира, нагревают 30 мин., оставляют на 12 час. в холодильнике, осадок отделяют, промывают



водой, получают V, т. пл. 275° (из сп.). 15 г IV, 200 мл конц. HCl, 100 мл воды нагревают 90 час. Р-ритель отгоняют в вакууме, прибавляют 50 мл воды, фильтруют, р-р обрабатывают NaHCO<sub>3</sub> до pH 4–4,2, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в CHCl<sub>3</sub>, получают из р-ра 7 г VII, из осадка, который растворяют в воде, обрабатывают 5 мл CH<sub>3</sub>COOH, упаривают в вакууме и экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, выделяют еще 0,5 г VII, т. пл. 138° (из бзл., испр.). 10 г V, 120 мл конц. HCl, 60 мл воды нагревают 72 часа, получают VII, выход 6,1 г, т. пл. 138°. 0,45 г VII, 0,1 г NaOH растворяют в небольшом кол-ве воды, воду отгоняют в вакууме, к остатку прибавляют 5 г натронной извести, нагревают в вакууме при 20 мм в атмосфере N<sub>2</sub>, получают VIII; пикрат, т. пл. 203–204° (разл.; из сп.). 3 г VII, 30 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O нагревают 1 час, р-р упаривают в вакууме, получают I, выход 2,54 г, т. пл. 196° (из сп.). Приведены ИК-спектры IV, V и УФ-спектры I, IV, V, VII и данные УФ-спектра для I, IV, V, VII и ИК-спектра для I.

Ю. Малина  
61108. О строении матрина. XXVIII. Полный синтез алломатридина. 2. Окуда (Über die Konstitution des Matrins. XXVIII. Totalsynthese des Allomatridins. 2. Okuda Shigenobu), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 5, 468–472 (нем.)

Осуществлен синтез алломатридина (I) из 5-оксо-11-цианпиридо-[2,3-б]-хинолизина (II). Гидрированием II получают 5-оксо-11-циан-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидропиридо-[2,3-б]-хинолизин (III). При нагревании с 75%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> III дает 5-оксо-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидропиридо-[2,3-б]-хинолизин (IV), который получают также восстановлением 5-оксопиридо-[2,3-б]-хинолизина (V), синтезированного из II (см. пред. реф.). Строение IV доказано ИК- и УФ-спектрами. Из III конденсацией с CH<sub>3</sub>MgI и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr были получены соответственно 11-ацетил- и 11-пропионил-5-оксо-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидропиридо-[2,3-б]-хинолизин (VI) и (VII). Омылением III р-ром NaOH получают 5-оксо-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидропиридо-[2,3-б]-хинолизин-11-карбоновую к-ту (VIII), омыление III конц. HCl дает амид VIII (IX), омыление III 75%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к IV. Этерификацией VIII CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> получают эфир VIII (X), который при взаимодействии с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O образует метиловый эфир 1-ацетил-5-оксо-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидропиридо-[2,3-б]-хинолизин-11-карбоновой к-ты (XI). Циклизацией XI в ксилоле с Na-пылью получают 1,3,8-триоксо-1,2,3,5,6,7,10,11,12,13-декагидро-8Н-хинолизин-[1,8-б]-хинолизин (XII), который при гидрировании над медно-хромовым катализатором (МКХ) образует I. Выход I, считая на 2-хлор-3-цианпиридин, 2,2%. 5 г II восстанавливают над 0,60 г PtO<sub>2</sub> в 150 мл спирта (27 час.), фильтруют, спирт отгоняют в вакууме, остаток растворяют в CHCl<sub>3</sub>, промывают 3%-ной HCl, получают III, выход 2,12 г, т. пл. 210°. 0,810 г III, 2,5 мл 75%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нагревают при 170–175° 4 часа, смесь выливают на лед, подщелачивают KOH, получают IV, выход 64%, т. пл. 238° (из бзл.). 0,4 г V в 15 мл абс. спирта гидрируют над 0,2 г PtO<sub>2</sub> 6 час., получают IV, выход 0,360 г, т. пл. 238° (из бзл.). К смеси 1,8 г Mg, 11 г CH<sub>3</sub>I и 70 мл эфира прибавляют по каплям 2 г III в 50 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, нагревают 1 час, прибавляют при перемешивании 50 мл 1,5%-ной HCl (к-та). Органич. слой экстрагируют 20 мл 3%-ной HCl (2 раза). Экстракт нагревают 0,5 часа, подщелачивают KOH, экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, получают VI, выход 1 г, т. пл. 160° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 0,2 г Mg, 1 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br в 10 мл эфира прибавляют 0,2 г III в 5 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, обрабатывают, как описано выше, полученный CHCl<sub>3</sub>-экстракт смешивают с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1:1), хроматографируют на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получают VII, выход 0,102 г, т. пл. 128–131° (из бзл.-петр. эф.). 0,396 г III, 5 мл конц. HCl нагревают при 150° 9 час., упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, прибавляют

1 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, получают IX, выход 0,201 г, т. пл. 295° (из сп.-бзл.). 1,5 г III, 1 г NaOH и 25 мл 94%-ного спирта нагревают в автоклаве при 160° 7 час., р-ритель отгоняют в вакууме, прибавляют 15 мл воды, получают IX, выход 0,731 г, т. пл. 295° (из сп.-бзл.). 4 г III, 50 мл 4%-ного NaOH нагревают в автоклаве при 180–190° 14 час., экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, водн. слой подкисляют HCl, получают VIII, выход 2,25 г, т. пл. 195° (из CH<sub>3</sub>OH-аcetона). К 200 г VIII, 15 мл CH<sub>3</sub>OH прибавляют эфирный р-р CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, получают X, выход 1,98 г, т. пл. 120° (из бзл.-петр. эф.). 3 г X, 30 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O нагревают 8 час., получают XI, выход 3,15 г, т. пл. 133° (из аcetона-эф.). 2,9 г XI, 0,5 г раздробленного Na в 20 мл абс. ксилола нагревают 10 час. при сильном перемешивании в атмосфере N<sub>2</sub>, осадок отделяют, промывают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и растворяют в 20 мл воды, р-р подкисляют CH<sub>3</sub>COOH, получают XII, выход 1,9 г, т. пл. 295° (из CH<sub>3</sub>OH). 0,5 г XII в 15 мл диоксана восстанавливают в автоклаве над 0,5 г МКХ (7 час. при 250–260°, 160 ат), р-ритель отгоняют в вакууме, перегоняют, получают 0,25 г в-ва, т-ра бани 160°, при охлаждении выделяют I, выход 94 мг, т. пл. 55° (из петр. эф. при –20°). Смешанная проба I с dl-алломатридином не дает депрессии т-р плавления. Приведены ИК-спектр I, УФ-спектр IV и данные УФ- и ИК-спектров III, IV.

Ю. Малина  
61109. Синтез 3,4-диметокси-6,7-метилendioксиапорфина. Говиндачари, Нагараджан, Раджадурай, Рамадас-Рао (Synthese von 3,4-Dimethoxy-6,7-methylenedioxy-aporphin. Govindachari T. R., Nagarajan K., Rajadurai S., Ramadas Rao U.), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 36–39 (нем.)

Осуществлен синтез 3,4-диметокси-6,7-метилendioксиапорфина (I) по схеме: 2,3-CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOH (II) → 2,3-CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (III) → 2,3-CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN (IV) → 2,3-CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN (V). Конденсацией V с 2-нитро-3,4-диметоксифенилацетилхлоридом (VI) получен N-(2-нитро-3,4-диметоксифенилацетил)-β-(2,3-метилendioксифенил)-этиламин (VII), давший при циклизации 1-(2-нитро-3,4-диметоксибензил)-5,6-метилendioкси-3,4-дигидроизохинолин (VIII). Йодметилат VIII (VIIIa) восстановлен до 1-(2-амино-3,4-диметоксибензил)-2-метил-5,6-метилendioкси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (IX), который превращен в I по р-ции Пшорра. I оказался не идентичен с диметильным эфиром алкалоида лаурекуина (X алкалоид); этим окончательно установлено для X строение 5,6-диокси-3,4-метилendioксиапорфина (ср. Girardet A., Helv. chim. acta, 1931, 14, 504). Действием CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> на 15 г II (Perkin W. N., Trikojus V. M., J. Chem. Soc., 1926, 2925) в CH<sub>3</sub>OH при 0° получен метиловый эфир (IIa), выход 10 г, т. пл. 71–73° (из водн. CH<sub>3</sub>OH). 8 г IIa в 50 мл абс. эфира и 4 г LiAlH<sub>4</sub> в 100 мл эфира выдерживают 12 час., выделяют III, выход 5 г, т. кип. 150°/10 мм. 5 г III обрабатывают 10 мл конц. HCl, насыщают CaCl<sub>2</sub>, экстрагируют 50 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, экстракт кипятят 6 час. с 6,5 г NaCN, 2 г Hg(CN)<sub>2</sub> и 2 г KJ в 20 мл воды и из органич. слоя выделяют IV, выход 2,8 г, т. кип. 115°/1 мм, т. пл. 75–76° (из петр. эф.). 2,5 г IV в 15 мл 10 н. метанольного NH<sub>3</sub> гидрируют с 10 г скелетного Ni в автоклаве при 100–125° и 35–70 ат, выделяют V, выход 1,8 г, т. кип. 98–100°/1 мм. Р-р 1,8 г V в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и VI (из 2 г к-ты) (MacDonald S. F., J. Chem. Soc., 1948, 376) выдерживают 1 час при 0° и прибавлением разб. щелочи высаживают VII, дополнительно извлекаемый из органич. слоя фильтрата, общий выход 3,5 г, т. пл. 134–136° (из водн. сп.). 3,4 г VII в 50 мл CHCl<sub>3</sub> оставляют с 5 г PCl<sub>5</sub> на 3 дня при 30°, выделяют VIII, выход 0,55 г, т. пл. 160–170° (из сп.), VIIIa, т. разл. 188–189° (из сп.). 0,5 г VIIIa гидрируют с 0,15 г PtO<sub>2</sub> в 30 мл CH<sub>3</sub>OH, получают IX, выделенный в виде дихлоргидрата (IXa), выход 0,3 г, т. разл. 214–216° (из сп.-эф.), при 130° в вакууме

IXa превращается в монохлоргидрат, т. пл. 191—192°. 0,3 г IXa в 5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 20 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выдерживают с 0,1 г  $\text{NaNO}_2$  в 3 мл воды при 0° 30 мин., нагревают до окончания р-ции, перемешивают с 2 мл конц.  $\text{HCl}$  и 0,5 г  $\text{Zn}$ -пыли и выделяют I в виде йодгидрата  $\text{H}_2\text{O}$  (Ia), выход 30 мг, т. разл. 230° (из сп.). Приведена кривая УФ-спектра Ia. Л. Нейман

61110. Синтез (±)-коридина. Арумугам, Говиндачари, Нагараджан, Рамадас-Рао (Synthese von (±) Corydin. Arumugam N., Govindachari T. R., Nagarajan K., Ramadas Rao U.), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 40—45 (нем.)

Алкалоид коридин (I) синтезирован конденсацией 2-нитро-3,4-диметоксифенилацетилхлорида (II) с β-(3-метокси-4-бензилоксибензил)-этиламино (III), циклизацией полученного N-(2-нитро-3,4-диметоксифенилацетил)-β-(3-метокси-4-бензилоксибензил)-этиламина (IV) в соответствующее дигидроизохинолиновое производное (V) и каталитич. гидрированием йодметилата (Va) в  $\text{CH}_3\text{OH}$  до 1-(2-амино-3,4-диметоксифенил)-2-метил-6-метокси-7-бензилокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (VI), который р-цией Пшорра и дебензилированием превращен в (±)-I. Гидрированием Va в спирте получено соответствующее VI 1-нитробензильное производное (VII). При проведении р-ции Пшорра с VI в присутствии  $\text{Cu}$ -порошка образуется 1-(3,4-диметоксифенил)-6-метокси-7-бензилокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (VIII), давший при дебензилировании 7-оксисоединение (IX). Р-ция VIII с  $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$  приводит к 4-бензилокси-1-(β-карботоксисаминоэтил)-3,3',4'-триметоксистильбену (X). Осуществлен также синтез 1-(3,4-диметоксифенил)-2-метил-6-метокси-7-бензилокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (XI), исходя из III и гомовератрилхлорида (XII) через N-(3,4-диметоксифенилацетил)-β-(3-метокси-4-бензилоксибензил)-этиламин (XIII) и 1-(3,4-диметоксифенил)-6-метокси-7-бензилокси-3,4-дигидроизохинолин (XIV). Р-р II (из 14 г к-ты) (MacDonald S. F., J. Chem. Soc., 1948, 376) в 120 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 16 г III (Finkelstein J., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 550) выдерживают 1 час при 0°, перемешивают 1 час с р-ром 6 г  $\text{NaOH}$  в 120 мл воды и отфильтровывают IV, выход 23 г, т. пл. 117° (из сп.). Аналогично из 1 г III и 1 г XII получен XIII, выход 1 г, т. пл. 127° (из сп.). 12 г IV в 120 мл абс.  $\text{CHCl}_3$  выдерживают с 24 г  $\text{PCl}_5$  при 0° 48 час., выделяют V, выход 9 г, т. пл. 156° (из сп.); Va, т. пл. 182° (из сп.). Таким же образом 1 г XIII превращен в XIV, выделенный в виде хлоргидрата (XIVa), выход 0,7 г, т. разл. 216°; йодметилат (XIVb), т. пл. 186° (из сп.). 2 г Va в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  гидрируют с 0,2 г  $\text{PtO}_2$  при 4,2 ат, выделяют VI в виде дихлоргидрата (VIa), выход 0,8 г, т. пл. 215° (из сп.). Аналогичное гидрирование XIVa приводит к VIII; йодгидрат (VIIIa), т. пл. 197—200° (из сп.-эф.); XIVb приводит к XI; йодгидрат, т. пл. 223—225° (из сп.-эф.); а 2 г Va в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  к VII; хлоргидрат, выход 1 г, т. пл. 210° (из воды). 0,7 г VIa в 50 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 25 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 0,2 г  $\text{NaNO}_2$  в 5 мл воды перемешивают 1 час при 0° и 1 час при 30°, нагревают 4 часа при 60—80° и перемешивают с 2 мл конц.  $\text{HCl}$  и 1 г  $\text{Zn}$ -пыли до обесцвечивания р-ра, фильтруют, подщелачивают и экстрагируют эфиром, экстракт промывают разб. р-ром  $\text{NaOH}$  и экстрагируют 1 н.  $\text{HCl}$  (3 × 20 мл), из кислого экстракта выделяют O-бензилкоридин (XV) в виде йодгидрата; 0,35 г XV нагревают с 5 мл конц.  $\text{HCl}$  30 мин. при 70° и выделяют (±)-I в виде йодгидрата, выход 20 мг, т. разл. 215° (из сп.-эф.). Этим же способом, но с нагреванием после диазотирования с 0,2 г  $\text{Cu}$ -порошка (100°, 30 мин.), из 1,5 г VIa получен VIIIa, выход 0,1 г. Р-р VIII (из 0,12 г VIIIa) в 10 мл  $\text{CHCl}_3$ , содержащего 0,06 г  $\text{KOH}$  и немного льда, и 0,07 г  $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$  в 3 мл  $\text{CHCl}_3$  выдерживают 1 час, добавляют еще 0,06 г  $\text{KOH}$  и 0,07 г  $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ , из органич. слоя выделяют X, выход 0,08 г,

т. пл. 129—130° (из эф.). 0,08 г VIII дебензилируют аналогично XV, получают IX; пикрат, т. разл. 183—184° (из водн. сп.). Приведены кривые УФ-спектров йодгидратов (±)-I, (+)-I, VIII и X. Л. Нейман

61111. Некоторые синтетические опыты в ряду алкалоидов *Erythrina*. Мерчант (Some synthesis experiments in the erythrina alkaloid series. Merchant J. R., J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 11, B512—B514 (англ.))

Авторы безуспешно пытались синтезировать продукт (I) расщепления метилового эфира дигидроэризоидина, полученный ранее (РЖХим, 1957, 66255). Гомовератрилами́н конденсировали с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$ . Полученный амид, т. пл. 107—108°, после циклизации дал соответствующий дигидроэризоидин (II), т. пл. 84—85°. Восстановление II  $\text{Zn}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  привело к в-ву  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}$ , т. кип. 135—140°/0,01 мм, отличному от I. Ангидрид α-гемипиновой к-ты нагревали с  $\text{C}_6\text{H}_6$  и безвод.  $\text{AlCl}_3$ . Из полученной смеси деметилированной и метилированной о-бензоилбензойных к-т после метилирования выделен метиловый эфир  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$ , (III) т. пл. 142—143°. После восстановления III  $\text{LiAlH}_4$  получен диол  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , т. пл. 97—98°, который после обработки  $\text{SOCl}_2$  в  $\text{CHCl}_3$  дал дихлорид  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2$ , т. кип. 140—142°/0,01 мм. Попытка превращения последнего в динитрил не удалась. Гомовератрилами́н конденсировали с  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  при 20°; полученный этиловый эфир гомовератрилламина омылили конц.  $\text{HCl}$ -к-той в гомовератрилламин; хлоргидрат  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NCl}$ , т. пл. 199—200°; N-тозилат, т. пл. 136—138°, далее циклизовать не удалось. Т. Платонова

61112. Вопросы строения производных котарнина. IV. Строение продуктов конденсации котарнина с ацетоном. Беке, Харшани (Strukturelle Probleme von Kotarninderivaten. IV. Die struktur der Kondensationsprodukte des Kotarnins mit Aceton. Beke D., Narsányi K., Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 11, № 3—4, 349—355 (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1958, 36358.)

61113. Синтез рацемического метилового эфира о, о-дибензилмагнолина. Горбачева И. Н., Варнакова Л. П., Клейнер Е. М., Чернова И. И., Преображенский Н. А., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 167—169

Синтезирован дихлоргидрат 2-метокси-5',4''-бис-(6-метокси-7-бензилокси-2-метил-1,2,3,4-тетрагидро)-изохинолил-диметилдифенилового эфира (I). 1,3 г 2-метокси-5',4''-дикарбоксиметилдифенилового эфира и 4,86 г  $\text{SOCl}_2$  нагревают 2 часа (50—60°), отгоняют  $\text{SOCl}_2$ , остаток растворяют в  $\text{CHCl}_3$  и прибавляют к р-ру β-(3-метокси-4-бензилоксиокси)-фенилэтиламина (II) (из 3,61 г хлоргидрата II) и 6—8 мл 10%-ного  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , выход бис-β-(3-метокси-4-бензилокси)-фенилэтиламин-2-метокси-5',4''-дикарбоксиметилдифенилового эфира (III) 80,8%, т. пл. 109—110° (из сп.). К 1,3 г III в 8 мл  $\text{CHCl}_3$  прибавляют при охлаждении 1,49 г  $\text{PCl}_5$  в 36 мл  $\text{CHCl}_3$  (24 часа при 20°, 1 час кипячения), выход дихлоргидрата 2'-метокси-5',4''-бис-(6-метокси-7-бензилокси-3,4-дигидро)-изохинолил-диметилдифенилового эфира (IV) 51,3%, т. пл. 147—153° (из сп.-эф.); дикрилат IV, т. пл. 167,5—168° (из сп.). 0,22 г IV в 20 мл безводн. спирта гидрируют над  $\text{Pt}$  (из 0,3 г  $\text{PtO}_2$ ), выход I 35%, т. пл. 136—138°. Л. Аксанова

61114. Исследование аконитовых алкалоидов. IX. Об алкалоидах *Aconitum excelsum*. Платонова Т. Ф., Кузовков А. Д., Массажетов П. С., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 258—261

Из корней *Aconitum excelsum* после экстракции дихлорэтаном и последующего деления полученной смеси алкалоидов по основности выделены лаплатиконитин и два новых алкалоида — аксин (I) и аксинатин (II).  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}$ , содержание в корнях 0,016%, т. пл. 182—185°

при медл. гривании  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{г-г}$   $\text{NaOH}$ , 20 аминосп. (из водн. т. пл. 24. После ом аксинате тона); хл РЖХим, 61115.

тин. С ков А 1958, 2 Ранее ложение ку о- $\text{C}_2\text{H}_5$  твержден спирт эл и в-во, вым спи к-той I бензойна на (III) ки замеи III к д 108°/0,1 сп.); ник 61116.

Окисл дегидр Ж. общ. Ранее горина С положен окислен и др. Н. получен нантрен метилов дают, что алкильн вый эф

61117.

чуру. П. Ка Soc., 19 В каче боцидны метоксид  $(\text{NH}_2)\text{CH}$  I получе 2-алкил-4  $\text{SOCH}_3$  (150 мл а водн. А. вают 30 тилрую 43,7%, т. 95—96° 176—177° водн. сп. ны R, в  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$ , 82° (из сп.). Р-р Chem. Sc вают 15 остаток



при медленном нагревании, 192—195° при быстром нагревании,  $[\alpha]_D^{20} + 4,2^\circ$  (с 10,0;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), содержит OH- и  $\text{CH}_3\text{CO}$ -группы; сульфат, т. разл. 220°. 0,5 г I, 0,4 г NaOH, 20 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  кипятят 1 час, получено 0,1 г аминокспирта аксинидина  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$ , т. пл. 248—249,5° (из водн. ацетона). II,  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$ , содержание 0,002%, т. пл. 246—247°, содержит OH-, CO- и  $\text{CH}_3\text{CO}$ -группы. После омыления 0,5 г II получено 0,15 г аминокспирта аксинатидина  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$ , т. пл. 225—227° (из водн. ацетона); хлоргидрат, т. пл. 284—285°. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 37786.

Т. Платонова  
61115. Исследование аконитовых алкалоидов. Х. Элтин. Строение этерифицирующей кислоты. Кузовков А. Д., Бочарникова А. В., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 556—558

Ранее (РЖХим 1955, 55235) было высказано предположение, что алкалоид элатин (I) содержит группировку  $\text{o}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{N})\text{OOCOC}_6\text{H}_4\text{NCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}$ . Это под-

тверждено восстановлением I  $\text{LiAlH}_4$ . Получены аминокспирт элатидин, образующийся также при омылении I, и в-во, являющееся 2-[N-(3-метилпирролидил)-бензильным спиртом (II)]. Следовательно, этерифицирующей к-той I является 2-N-(3-метил-2,5-диоксопирролидил)-бензойная к-та. При восстановлении метиллаконитина (III)  $\text{LiAlH}_4$  также получен II. Наличие группировки замещ. сукцинимиды объясняет неустойчивость I и III к действию  $\text{NH}_3$ . II,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}$ , т. кип. 105—106°/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,5652,  $d_4^{20}$  1,0799,  $[\alpha]_D^{20} + 8,6^\circ$  (с 2,8; сп.); пикрат, т. пл. 103°.

Т. Платонова  
61116. Исследование аконитовых алкалоидов. XI. Окисление углеводорода  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ , образующегося при дегидрировании зонгорина. Кузовков А. Д., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 558—560

Ранее (РЖХим, 1956, 25806) при дегидрировании зонгорина Se был получен углеводород  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$  (I) и предположено, что I является триалкилфенантеном. I окислен  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  по известному методу (Ružička L. и др., *Helv. chim. acta*, 1931, 14, 233). При этом были получены дифенилтетракарбонная-2,3,2',4'-к-та и фенантентрикарбонная к-та (II), разделенные в виде метиловых эфиров. Результаты окисления подтверждают, что I является триалкилфенантеном и содержит алкильные группы у  $\text{C}(1)$ ,  $\text{C}(7)$  и  $\text{C}(9)$  или  $\text{C}(10)$ . Метильный эфир II,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , т. пл. 227—229° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

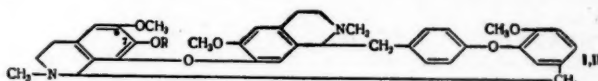
Т. Платонова  
61117. Изыскание новых амебоцидов. Часть II. Качру, Патхак (Search for new amoebicides. Part II. Kachru C. N., Pathak B.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 10, 768—770 (англ.)

В качестве в-в, предположительно обладающих амебоцидным действием, синтезированы  $\alpha$ -(2-алкил-4,5-диметоксифенил)-этиламыны 2-R-4,5-( $\text{OCH}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$  (I), где R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ; I получены восстановлением оксимов соответствующих 2-алкил-4,5-диметоксиацетофенонов 2-R-4,5-( $\text{OCH}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$  (II). К 42 г этилвератрола и 27 г  $\text{CH}_3\text{COCl}$  в 150 мл абс.  $\text{CS}_2$  при 0° прибавляют порциями 84 г безводн.  $\text{AlCl}_3$ , выдерживают 7 час. при 0°, нагревают 30 мин. и выделяют кетон, который метилируют  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ , получают II (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), выход 43,7%, т. кип. 140°/2 мм, т. пл. 58° (из сп.); оксим, т. пл. 95—96° (из воды); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 176—177° (из сп.); семикарбозон, т. пл. 182—183° (из водн. сп.). Аналогично получены следующие II (указаны R, выход в %, т. кип. °C/мм):  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , 55, 175/4;  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ , 25, 162—165/2;  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , 52, 158/4; оксим, т. пл. 82° (из водн. сп.); семикарбозон, т. пл. 102° (из водн. сп.). Р-р 10 г оксима II (R =  $\text{CH}_3$ ) (Fargher, Perkin, J. Chem. Soc., 1924, 119, 1724) в абс. спирте восстанавливают 15 г Na, подкисляют конц. HCl, спирт отгоняют, остаток растворяют в воде, промывают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , подщела-

чивают и эфиром экстрагируют I (R =  $\text{CH}_3$ ) выход 43%, т. кип. 158—160°/5 мм; пикрат (ПК), т. пл. 250° (разл.; из сп.); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 190—192° (из этилацетата). Аналогично получены I (указаны R, выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. ПК и ХГ в °C):  $\text{C}_2\text{H}_5$  38,8, 140—142/3, 255 (разл.; из сп.), 193—194 (из абс. сп.);  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , 57, 160/4, 211 (из воды), 206 (из сп.);  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , 42, 160—162/3, 240 (разл.; из воды), 165—166 (из абс. сп.);  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ , 58 (в виде ХГ), —, 177—178 (из сп.). 178 (из воды). Часть I см. РЖХим, 1958, 32432. Л. Нейман

61118. Строение фангхинолина. Син Цин-и, Чжан Цзин-сян (Hsing Chi-yi, Chang Ching-hsiang), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 5, 405—410 (кит.; рез. англ.); Scientia sinica, 1958, 7, № 1, 59—63 (англ.)

Установлено, что в молекуле алкалоида фангхинолина (I R = H) фенольный гидроксил находится в положении 7 одного из изохинолиновых колец. Этим окончательно доказано строение I. Расщеплением этилово-



го эфира I (II R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) Na в жидком  $\text{NH}_3$  получены d-1-(4'-оксibenзил)-6-метокси-7-окс-N-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (III) и 1-(4'-метоксибензил)-6-метокси-7-этокси-N-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (IV), строение которых подтверждено окислением их до 1-кето-6-метокси-7-этокси-N-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (V). Предположенная ранее (Bick и др., J. Chem. Soc., 1949, 2768) ф-ла алкалоида дафнантрина, основанная на положительной р-ции Миллона (PM), требует подтверждения, так как I не дает PM. К р-ру 10 г I в абс. спирте прибавляют при 0° эфирный р-р  $\text{CH}_3\text{CHN}_2$  [из 50 г нитрозоэтилмочевины (VI)], выдерживают 2 дня при ~ 20° и выделяют II, выход 10 г, т. пл. 116—117° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 240—242° (разл.). К р-ру 3 г II в толуоле и 900 мл жидкого  $\text{NH}_3$  при -35° прибавляют за 3 часа 2 г Na, оставляют на ~ 12 час.,  $\text{NH}_3$  отгоняют, прибавляют немного воды и экстрагируют эфиром. Из водн. слоя выделяют III-0,5  $\text{H}_2\text{O}$ , выход 1,30 г, т. пл. 139—140° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} + 88,88^\circ$  (с 0,720; хлф.), а из эфирного р-ра выделяют IV, очищаемый хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выход 1,48 г, т. пл. 55—56°; йодметилат, т. пл. 100—103° (из абс. сп.). Р-р 0,907 г IV в разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разб. KOH окисляют 111 мл 1%-ного  $\text{KMnO}_4$ , получают V, выход 0,263 г, т. пл. 119—121° (из эф.). V получен также из 0,395 г III этилированием эфирным  $\text{CH}_3\text{CHN}_2$  (из 7 г VI) и окислением 1%-ным  $\text{KMnO}_4$ . Л. Нейман

61119. Синтез DL-корикавидина. Говиндачари, Раджадуран (Synthesis of DL-corycavidine. Govindachari T. R., Rajadurai S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 11, B506—B507 (англ.)  
DL-корикавидин (I) получен исходя из дес-N-метил-4-метилтетрагидроберберина (II). 2 г II растворяют в 5 мл сухого  $\text{CHCl}_3$  и добавляют к р-ру 1,8 г надбензойной к-ты в 100 мл абс. эфира (т-ра < 5°). Остаток после удаления р-рителя подщелачивают NaOH и экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ . Выход N-окиси II 1,2 г, т. пл. 121° (из хлф.-эф.). 0,9 г N-окиси II, 5 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 3 мл конц. HCl нагревают (1 час), к-ты отгоняют в вакууме, остаток растворяют в воде (небольшая порция не растворяется, ее т. пл. 170° (разл.)), подщелачивают  $\text{NH}_3$  и экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ . После хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (хлф.) и вымывания (хлф.) получают: 0,03 г в-ва, т. пл. 155—170°, 0,02 г в-ва, т. пл. 160—172°, и 0,05 г в-ва, т. пл. 192—194° (из хлф.-эф.); йодметилат (полученный в ацетоне при 100°), т. пл. 198° (из ацетона). Приведены и обсуждены кривые УФ-спектров I, про-





323,3 мг активного Li) через 2 часа прибавляют р-р 3,84 г 3-октил-транс-9-метилгидриндана-7 в 60 мл абс. эфира, через 48 час. выделяют продукт р-ции (4,6 г), его растворяют в петр. эфире + бензол, хроматографируют на  $Al_2O_3$ , вымывают петр. эфиром (ПЭ), получают 1,64 г 3-октил-7-транс-бутадиенил-транс-9-метилгидриндана (I). Через р-р 1,027 г I в 40 мл ПЭ пропускают 157,4 мг  $O_3$  при  $-10^\circ$ , полученный р-р прибавляют ( $O^*$ ) к суспензии 600 мг  $LiAlH_4$  в 50 мл ПЭ, через 12 час. прибавляют по каплям 40 мл  $CH_3COOC_2H_5$ , разлагают разб.  $H_2SO_4$ , получают 835 мг 3-октил-7-(3-окси-транс-пропен-1'-ил)-транс-9-метилгидриндана (II), масло, содержит 9,6% I. Смесь 835 мг II, 100 мл ПЭ и 8,5 г  $MnO_2$  встряхивают 12 час., получают 653 мг 3-октил-7-(3-окси-транс-пропен-1'-ил)-транс-9-метилгидриндана (III); семикарбазон (СК), т. пл. 219—220° (из  $CH_3OH$ ); III идентичен альдегиду, полученному при расщеплении витамина D<sub>3</sub>. Озонированием с последующим восстановлением  $LiAlH_4$  СК III превращен в 3-октил-транс-9-метилгидринданол-7 (РЖХим, 1958, 14679), выделенный в виде 3,5-динитробензоата. Приведены данные УФ-спектров I, II, III и СК III и ИК-спектров I и СК III.

61126. Исследования в ряду витамина D. XXIV. Фотоизомеризация транс-витаминов D<sub>2</sub> и D<sub>3</sub> в витамин D<sub>2</sub> и D<sub>3</sub>. Инхоффен, Квинкерт, Гесс, Гиршфельд (Studien in der Vitamin D-Reihe. XXIV. Photo-Isomerisierung der trans-Vitamine D<sub>2</sub> und D<sub>3</sub> zu den Vitaminen D<sub>2</sub> und D<sub>3</sub>. Inhoffen Hans Herloff, Quinkert Gerhard, Hess Hans-Jürgen, Hirschfeld Horst), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2544—2553 (нем.).

Облучение 5,6-транс-витамина D<sub>2</sub> (I) и 5,6-транс-витамина D<sub>3</sub> (II) УФ-светом с широким диапазоном волн дает лишь незначительные кол-ва соответствующих 5,8-цис-изомеров (III и IV). Ввиду малого различия между поглощением I и II ( $\lambda_{\max}$  2720—2730 Å) и III и IV ( $\lambda_{\max}$  2650 Å) и чувствительности III и IV к УФ-свету, при использовании кварцевой аппаратуры разложение цис-изомеров протекает практически одновременно с их образованием. Облучение I за счет искрового разряда между Mg-электродами дает при использовании кварцевой аппаратуры, не более чем 1,2—4% в-ва с  $\lambda_{\max}$  2650 Å, причем при облучении свыше 40 мин. эта величина понижается. Аналогичное облучение III в течение 1 часа вызывает его разложение (появляется  $\lambda_{\max}$  2540 Å). Для получения больших кол-в цис-витаминов D облучение тщательно очищенных I и II проводилось с помощью ртутной лампы в стеклянной аппаратуре (прозрачна, начиная с 2900 Å). При этом выходы III и IV заметно увеличиваются (30% для IV). Предварительным облучением I и III в новых условиях найдены оптимальные интервалы времени для облучения. Для получения чистого I бензолазобензоат III был изомеризован действием  $Z_2$  в пиридине и продукт омыления полученной смеси эфиров был дважды подвергнут хроматографированию на  $Al_2O_3$  (петр. эф.-эф., затем эф.). Из 2,68 г смеси I и III получено 1,17 г хроматографически однородного I ( $\lambda_{\max}$  2720—2730 Å,  $\epsilon$  25 400); метод позволяет отделить до 1,4% примеси цис-изомера. Для приготовления чистого II была осуществлена изомеризация IV или бензолазобензоата IV действием  $Z_2$  в пиридине при освещении лампами дневного света (500 *вт*) в течение 12—15 мин. После соответствующей обработки и двукратного хроматографирования на  $Al_2O_3$  (петр. эф.-эф., затем эф.) из 10,57 г бензолазобензоата IV получено 2,07 г чистого II, т. пл. 90,5—91,5° (из ацетона),  $[\alpha]^{20}_D + 212^\circ$  (бзл.),  $\lambda_{\max}$  2730 Å ( $\epsilon$  24 300). 0,92 г чистого I в 92 мл  $C_6H_6$  в стеклянных ампулах по 3 мл облучается в течение 4 час.

светом ртутной лампы. После облучения  $\lambda_{\max}$  2640—2670 Å. Хроматографированием на  $Al_2O_3$  (петр. эф.-эф., затем эф.) получено 0,235 г в-ва с  $\lambda_{\max}$  2650 Å ( $\epsilon$  11 300). Обработка 3,5-динитробензоилхлоридом в пиридине дает до 100 мг 3,5-динитробензоата III, идентичного с заводским образцом. Облучение чистого II в  $C_6H_6$  светом ртутной лампы проводилось при перемешивании в особой стеклянной аппаратуре (дается чертеж). После хроматографирования облученного продукта на  $Al_2O_3$  (петр. эф.-эф., затем эф.) фракции с  $\lambda_{\max}$  2650 Å обрабатываются л-нитробензоилхлоридом в пиридине. Получены следующие результаты (указывается время облучения в часах, кол-во исходного II в мг, конц-я л-нитробензоата IV в % и его выход в мг): 4, 330, 3,6, 36; 6, 303, 1, 103; 6, 653, 2, 125. Чистый л-нитробензоат IV имеет т. пл. 144—145° (ацетон),  $\lambda_{\max}$  2680 и 3220 Å ( $\epsilon$  23 400 и 22 600).

З. Серебряков  
61127. Синтез веществ, родственных витамину K. Часть III. Орази, Корраль (Sintesis de sustancias relacionadas con las vitaminas K. Parte III. Orazi Orfeo O., Corral Renee A.), An. Asoc. quim. argent., 1955, 43, № 3, 173—179 (исп.; реф. англ.).

Десять алкилдиэтиламинов обрабатывают 1,4-диэтоксис-2-(бромметил)-нафталином в ацетоне при 25°, получают (1,4-диэтоксис-2-нафталметил)-диэтилалкиламмонийбромиды с выходом 69—92%, алкильные группы: этил, бутил, гексил, октил, децил, ундецил, додецил, тетрадецил, гексадецил или октадецил. Полученные соединения являются агентами, блокирующими нервные узлы, и обладают курареподобным и гипотензивным действием. Часть II см. РЖХим, 1956, 68487. Chem. Abstrs, 1956, 50, № 18, 12935.

Н. Саусе  
61128. Синтез веществ, родственных витамину K. Часть IV. Корраль, Орази (Sintesis de sustancias relacionadas con las vitaminas K. Parte IV. Corral Renee A., Orazi Orfeo O.), An. Asoc. quim. argent., 1957, 45, № 2, 71—78 (исп.; реф. англ.).

0,01 моля 1,4-диэтоксис-2-бромметилнафталина (I) и 0,02 моля  $RR'NH$  в  $CHCl_3$  дают 2- $RR'NCH_2$ -1,4-( $CH_3COO$ )<sub>2</sub>- $C_{10}H_5$  (II) (приведены  $R, R'$ , условия р-ции, выход в %, т. пл. в  $^\circ C$ ):  $C_2H_5$ ,  $C_2H_5$ , 24 часа при 25° в ацетоне, 68 (хлоргидрат), 165—166 (из *изо*- $C_3H_7OH$ ); H,  $n$ - $C_3H_7$ , 24 часа при 25°, 65, 148—148,5 (из сп.); H,  $n$ - $BrC_6H_4$ , 24 часа при 25°, 61, 137,5—138 (из сп.); H,  $n$ - $C_2H_5$ -OOC $C_6H_4$ , кипячение 15 час., 55, 150—151 (из сп.); H,  $\alpha$ -нафтил, кипячение 12 час., 50, 125,5—126,5 (из  $CH_3OH$ ). При р-ции (метод А) 0,01 моля I с 0,02 моля  $n$ - $XC_6H_4CH_2NRR'$  в ацетоне (72 часа, 25°) или нагревания (метод Б) 0,01 моля II ( $R = R' = C_2H_5$ ) с 0,02 моля  $n$ - $XC_6H_4CH_2Br$  в ацетоне (24 часа, 55°) получают 2-{ $n$ - $XC_6H_4CH_2N + (Br-)$   $RR'CH_2$ }-1,4-( $CH_3COO$ )<sub>2</sub>- $C_{10}H_5$  (III), (приведены метод, X, R = R', выход в %, т. пл. в  $^\circ C$ , ганглиоблокирующее действие в мг/кг): A,  $CH_3COO$ ,  $C_2H_5$ , 68, 138—139 (из абс. сп.), 10; A,  $CH_3O$ ,  $C_2H_5$ , 55, 133—134 (из ацетона-эф.), 5; A, H,  $CH_3$ , 85, 167—168 (из абс. сп.), 6; B, H,  $C_2H_5$ , 38, 141—143, 8; B, Cl,  $C_2H_5$ , 36, 140—141,5 (из *изо*- $C_3H_7OH$ ); 3; B,  $NO_2$ ,  $C_2H_5$ , 50, 156,5—157,5 (из  $CH_3OH$ ); 2; B, H,  $C_6H_5$ , 65, 135,5—136,5 (из ацетона), 10. Из 0,01 моля 2-бромметилнафталина и 0,01 моля  $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2$  в  $CCl_4$  (8 дней при 35°) образуется 2- $C_6H_5CH_2N + (Br-)$  ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub> $CH_2C_{10}H_7$ -0,5 $CCl_4$  (IV), выход 54%, т. пл. 133—136° (разл.), ганглиоблокирующее действие 12 (без 0,5  $CCl_4$ ). III и IV проявляют интенсивное и продолжительное гипотензивное влияние на артериальное давление, кроме III (X = H, R =  $C_6H_5$ ), который вслед за непродолжительным гипотензивным действием проявляет заметный гипертензивный эффект.

С. Завьялов  
61129. Синтез цикloserина и его метильного аналога. Стаммер, Вильсон, Спенсер, Бачелор, Холли, Фолкерт (Synthesis of cycloserine and a

methyl analog. Stammer Charles H., Wilson Andrew N., Spencer Claude F., Bachelor Frank W., Holly Frederick W., Folkers Karl, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3236—3240 (англ.)

Приведены подробные данные синтеза DL-цикloserина, т. е. DL-4-аминоизоксазолидона-3 (I) и разделения полученного рацемата (предварительное сообщение см. РЖХим, 1956, 16239). Описан синтез DL-4-амино-5-метилизоксазолидона-3 (II). Приготовлен DL-4-карбометокси-2-фенил-2-оксазолин (III) (см. Elliott, J. Chem. Soc., 1949, 589), выход 45%, т. кип. 118—122°/0,15 мм.  $n_D^{24}$  1,5480. Из III действием избытка свободного  $\text{NH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{ONa}$  в абс. спирте (0°) получают DL-4-(гидроксиламинокарбонил)-2-фенил-2-оксазолин (IV), выход 80%, т. пл. 176—179° (разл.; из сп.). При нагревании (~100°, 15 мин.), 0,02 моля IV с 44 мл 0,46 н. HCl в сухом диоксане, получают DL- $\alpha$ -бензоиламино- $\beta$ -хлорпропионгидроксамовую к-ту (V), выход 94%, т. пл. 153—155° (из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ -птр. эф.). Проведена р-ция 0,017 моля V в 30 мл горячего  $\text{CH}_3\text{OH}$  с 31,5 мл 1 н. NaOH (по каплям, 60°); холодный р-р подкисляют 4,2 мл 1,16 н. HCl и экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , выход DL-4-бензоиламиноизоксазолидона-3 (VI) 75%, т. пл. 167—170° (из этилацетата). При кипячении (3 часа) 0,48 моля VI с насыщ. р-ром HCl (газа) в 2,5 л абс. спирта образуется дихлоргидрат этилового эфира DL- $\beta$ -(аминокси)-аланина (VII), выход 81%, т. пл. 123—130° (из сп.). Р-р 1,17 моля KON в 100 мл воды добавляют к р-ру 0,33 моля VII в 100 мл воды (за 0,5 часа, pH 11—11,5), через 0,5 часа (~20°) приливают 1,8 л смеси спирт- $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (1:1), соли удаляют, фильтрат (5°) подкисляют лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 7—7,5 (вносят затравку) и далее до pH 6, получают I, выход 65%, т. пл. 137—140° (после растворения в  $\text{NH}_4\text{OH}$  и подкисления). При р-ции 0,05 моля I с р-ром 7,5 г D-винной к-ты в 25 мл воды (3°) образуется D-тарtrate D-I, выход 84%, т. пл. 166—168° (разл.),  $[\alpha]_D^{25} + 35,7^\circ$  (с 0,7; вода); р-р его в 100 мл воды пропускают через катионит, получают D-I, выход 39%, т. пл. 153—154° (разл.),  $[\alpha]_D^{25} + 109^\circ$  (с 1; вода). Аналогично из L-тартрата L-I,  $[\alpha]_D^{25} - 36,6^\circ$  (с 0,79; вода), выделяют L-I,  $[\alpha]_D^{25} - 110^\circ$  (с 0,83; вода). Разделение рацемата VI проведено с помощью гидроксиметилата динхонидина; из р-ра 1,9 г соответствующей соли D-VI,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$ , т. пл. 192—195° (разл.),  $[\alpha]_D^{25} - 80^\circ$  (с 1,0; вода), в 25 мл воды (0°) после подкисления конц. HCl до pH 2 экстрагируют эфиром D-VI, выход (неочищ.) 86%, т. пл. 173—175° (разл.; из воды или хлф.-птр. эф.),  $[\alpha]_D^{25} + 16^\circ$  (с 2,5; пиридин). Через суспензию 95 г L-серина в 950 мл спирта пропускают струю сухого HCl, из р-ра отгоняют 200 мл спирта, затем упаривают в вакууме, выделяют хлоргидрат этилового эфира L-серина (VIII), выход 97%, т. пл. 130—131° (из сп.-эф.),  $[\alpha]_D^{25} - 5,7^\circ$  (с 10,2; сп.). Из VIII аналогично III синтезируют L-4-карбометокси-2-фенил-2-оксазолин (IX), продукт р-ции перегоняют при 100—130°/1 мм, выход IX 68%, т. пл. 47—48° (из эф.-птр. эф.),  $[\alpha]_D^{25} + 134,5^\circ$  (с 10; сп.), в 0,2 н. р-ре  $\text{CH}_3\text{ONa}$  сразу рацемизуется. Взаимодействием 5 мл 2 н. NaOH с 0,01 моля IX (3 часа) с последующим добавлением ацетона получают Na-соль L-4-карбометокси-2-фенил-2-оксазолина (X к-та), выход 2 г,  $[\alpha]_D^{25} + 82,4^\circ$  (с 5; вода); из 1 г ее действием 1 н. HCl выделяют 0,5 г X, т. пл. 135—138° (из эф.-птр. эф.),  $[\alpha]_D^{25} + 200^\circ$  (с 1; пиридин). Из IX аналогично DL-IV (0°, ~15 час.) получают L-IV, выход 81%, т. пл. 179—180° (из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{COCH}_3$ -сп.),  $[\alpha]_D^{25} + 119,5^\circ$  (с 2; 0,2 н. NaOH), который описанным путем (но без выделения L-V) превращают в L-VI, выход 63%, т. пл. 163—171° (из этилацетата),  $[\alpha]_D^{25} - 17,6^\circ$  (с 2,5; пиридин). Аналогично IV из оксазолинового эфира (см. Elliott, J. Chem. Soc., 1950, 62) получают DL-4-гидроксиламинокарбонил-

5-метил-2-фенил-2-оксазолин, выход 79%, т. пл. 148—150° (из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), превращенный (аналогично V) в DL- $\alpha$ -бензоиламино- $\beta$ -хлорбутирогидроксамовую к-ту (XI), выход 59%, т. пл. 141—142,5° (из хлф.). Из XI (как VI из V) получают DL-4-бензоиламино-5-метилизоксазолидон-3, выход 79%, т. пл. 187—190° (из хлф.), который действием р-ра HCl в  $\text{CH}_3\text{OH}$  превращают (аналогично VII) в дихлоргидрат метилового эфира DL- $\alpha$ -амино- $\beta$ -аминомасляной к-ты, выход 42%, т. пл. 136—138° (из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), и далее в II, выход 88%, т. пл. 170—173°. Приведены данные ИК-спектра I.

А. Лютенберг

61130. Актиномицин. Часть VI. Строение и синтез актиномицинола. Хейнджер, Хауэлл, Джонсон (Actinomycin. Part VI. The structure and synthesis of actinomycinol. Hanger W. G., Howell W. C., Johnson A. W.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 496—504 (англ.)

Синтезом актиномицинола (I) подтверждено, что I является 2,5-диокси-3,6-диметилакридонхиноном-1,4 (РЖХим, 1957, 48173). Указан возможный механизм образования I из актиномицина (II). Усовершенствован синтез актиномициди-(карбометоксиметил)-амиды (III),  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_4$  (РЖХим, 1957, 23186). Из 7-метокси-6-метиллизатина, синтезированного из 2-метокси- $\alpha$ -толуидина (IV), получена окислением  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щел. р-ре (Baker и др., J. Organ. Chem., 1952, 17, 141) 3-метокси-4-метилантрахиноновая к-та (V), выход 70%; после перекристаллизации из толуола и возгонки (120°/1 мм) т. пл. 162°; с  $\text{CH}_2\text{N}_2$  дает метиловый эфир (VI), выход колич., после возгонки (80°/1 мм) т. пл. 88—89°. Р-р 0,6 г V и 1,1 г 2-метокси-3-метил- $\beta$ -бензохинона (VII), полученного окислением IV  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (выход 33%, т. кип. 104—105°/12 мм, т. пл. 19—20°), в 25 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  кипятят 4 дня, оставляют стоять (24 часа, ~20°) и сгущают до 10 мл; масло, извлеченное  $\text{C}_6\text{H}_6$ , подвергают восстановительному метилированию. При очистке масла, извлеченного  $\text{CHCl}_3$ , методом противоточного распределения (этилацетат — 0,066 M фосфатный буфер, pH 6,9) получают 2-карбометокси-2',4',5',6'-тетраметокси-3',5'-диметилдифениламин (VIII), выход 0,61 г, т. разл. 168—169° (из эф.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 68 мг VIII циклизуют ( $\text{POCl}_3$ ), гидролизуют 0,5 н. HCl и получают из хлороформного экстракта 1,2,4,5-тетраметокси-3,6-диметилакридон (IX), т. е. тетраметиловый эфир дигидро-I или его изомер, после очистки хроматографированием на трисиликате Mg из  $\text{C}_6\text{H}_6$ -спирт (98:2) выход IX 55 мг, т. пл. 158—159° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -птр. эф.). Истощиваемым деметилированием (кипчение с конц. HBr) 75 мг IX с последующим окислением  $\text{O}_2$  воздуха в щел. р-ре и извлечением  $\text{CHCl}_3$  получен I, выход 17 мг; после очистки возгонкой (160°/10<sup>-4</sup> мм) спектроскопически идентичен I, полученному из II. Из 1 г IV и 2,2 г VII получен 2-метокси-5-(2'-метокси- $\alpha$ -толуидино)-3-метил- $\beta$ -бензохинон (X), выход 1,87 г, превращенный без очистки восстановительным метилированием в 2,4,5,2'-тетраметокси-3,3'-диметилдифениламин (XI), выход 1,1 г (из 1 г X), т. пл. 107° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Кислым гидролизом 0,34 г X получен 2,5-диокси-3-метил- $\beta$ -бензохинон (XII), выход 0,1 г; его диметиловый эфир (выход 2 мг из 34 мг XII) после возгонки (95°/2 мм) имеет т. пл. 104—105°. 2-(2'-карбометоксианилино)-бензохинон-1,4 (XIII) образуется из 2,36 г  $\beta$ -бензохинона в 240 мл воды + 1 г антрахиноновой к-ты в 2 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (взбалтывание 4 часа, ~20°), выход неочищ. 1,8 г; восстановительным метилированием 1,8 г XIII получен 2,5-диметокси-2'-карбометоксидифениламин (XIV), выход 1,7 г, после возгонки (170°/1 мм) т. пл. 65—67° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К 5,67 г метилового эфира 3-окси-4-метил-2-нитробензойной к-ты и 3,8 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  в 15 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют р-р 1,8 г KON в 20 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и кипятят 19 час.; охладив, разбавляют 200 мл воды и извлекают



эфиром масла; его омылением (50 мл кипящего 20%-ного р-ра КОН, 5 мин.) получают 3-бензилокси-4-метил-2-нитробензойную к-ту (XV), выход 6,3 г, т. пл. 176—177° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Взвесь 6,32 г XV в  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 1 час с  $\text{SOCl}_2$ ; к р-ру хлорангидрида в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют 2,8 г растертого в порошок хлоридрата метилового эфира глицина, кипятят смесь 20 час., получают метиловый эфир N-(3-бензилокси-4-метил-2-нитробензил)-глицина (XVI), выход 70%, т. пл. 123—123,5° (из водн. сп.). Восстановительное дебензилирование взвеси 2,47 г XVI в 25 мл спирта (1 г скелетного N, 1 ст, ~20°) с последующим насыщением HCl-газом приводит к хлоридрату метилового эфира N-(3-окси-4-метилатранилоил)-глицина (XVII), выход 83%, т. разл. 174—174,5° (из сп.-эф.). К р-ру 438 мг XVII в 500 мл фосфатного буфера (рН 7,1) при 40° прибавляют по каплям р-р  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  в 40 мл воды, выход III 78%, т. разл. 283—285° (из хлб.). При кипячении 107 мг диметилового эфира актиномицина (XVIII) с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  из гидролизата выделено 19,5 мг XII. При омылении XVIII (HCl) образуются XII и актиномицин (XIX). Приведены ИК-спектры для I, V, VI, VIII, XI, XIV, 2-окси-3-метокси-10-метилакридонхинона-1,4 и его 3-окси-2-метоксиизомера (XX), УФ-спектры для III, IX, X, XI, XII, XIX и кривые УФ-спектров I и XX. Часть V см. РЖХим, 1958, 39798.

61131. Об абсолютной конфигурации антибиотика актиномицина. Эйзенбраун, Осецкий, Дьераси (On the absolute configuration of the antibiotic actidione. Eisenbraun E. J., Osiecki J., Djerassi Carl, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1261—1262 (англ.)).

При обработке щелочью антибиотика актиномицина получен (+)-2,4-диметилциклогексанон (I),  $[\alpha]_D^{25} +2,46^\circ$  (с 0,097;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), его энолацетат (II), т. кип. 48°/1,5 мм,  $[\alpha]_D^{25} +74,3^\circ$  (октан). При озолизе II получена (+)-4-метил-6-оксогептановая к-та (III), т. кип. 101°/0,02 мм,  $[\alpha]_D^{25} +8,0^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ). III при окислении  $\text{HNO}_3$  дает (+)- $\beta$ -метиладициновую к-ту, конфигурация связана с D-глицериновым альдегидом. Этим определена конфигурация  $\text{C}_4$  в молекуле I. К тому же результату привело изучение II оптич. методами (исследование эффекта Коттона). Так как II образуется в щел. среде, авторы считают, что обе  $\text{CH}_3$ -группы в его молекуле имеют *цис*-расположение, и, следовательно, этот  $\text{C}_4$  имеет ту же конфигурацию, что и  $\text{C}_4$ .

Л. Аксанова

61132. Продукты обмена веществ актиномицетов. Сообщение 13. О строении актиномицина. Келлер-Ширлейн, Михайлович, Прелог (Stoffwechselprodukte von Actinomyceten. 13. Mitteilung. Über die Konstitution von Acetomycin. Keller-Schierlein W., Mihailović M. Lj., Prelog V.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 220—228 (нем.).

Ацетоминин (I) является  $\gamma$ -ацетокси- $\alpha$ -ацетил- $\alpha$ , $\beta$ -диметил- $\gamma$ -бутиролактоном. При гидролизе I (1 г. NaOH, 20 час., ~20°), а также при пиролизе I (250—270°/200—300 мм) образуется 2,3-диметилциклопентен-2-он-1 (II), т. кип. 75°/15 мм; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 234—234,5° (из хлб.-сп.); семикарбазон (СК), т. пл. 246—248° (разл.). Нагревают 20,33 г I с р-ром 28 г бензодн.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в 135 мл воды (19 час., 90—95°), получают  $\alpha$ , $\beta$ -диметиллевулиновый альдегид (III), выход 74%, т. кип. 74—76°/11 мм,  $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$ . Образует два бис-ДНФГ, т. пл. 213—214° (разл.); из толуола-нитробензола и этилацетата- $\text{CH}_3\text{OH}$  и т. пл. 201—202° (разл.); из хлб.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ; смесь их плавится от 190°. При взаимодействии III с 2%-ным NaOH (3 дня, 20°) образуется II. Нагреванием смеси 0,896 г III с 1,4 г твердого  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (30 мин., 80°; 15 мин., 100°) получают 2,3,4-триметилпиррол, выход 39%. 2,3,4-триметилпиррил-1-мочевина (IV), т. пл. 213—215° (разл.; из водн. сп.),

образуется при действии р-ра ацетата семикарбазида в  $\text{CH}_3\text{OH}$  на III (выход 88 мг в 75 мг III) или на I. Нагреванием 3,84 г III с суспензией  $\text{Ag}_2\text{O}$  (из 19,5 г  $\text{AgNO}_3$ ) в 60 мл воды (1 час, 95°) получают 0,42 г II и  $\alpha$ , $\beta$ -диметиллевулиновую к-ту (смесь диастереомеров, как и III), выход 3,5 г, превращенную ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) в метиловый эфир (V), выход 52%, т. кип. 85,5—89°/10 мм. Получены два ДНФГ V, т. пл. 111—112° и 122—123,5° (оба из эф.-птр. эф.). Восстановление 3 г I (1,8 г  $\text{NaBH}_4$  в 300 мл спирта) приводит к  $\alpha$ , $\beta$ -диметил- $\alpha$ -(1-оксиптил)-бутиролактону (VI), выход 924 мг, т. кип. 144—148°/16 мм, т. пл. 113—113,5° (из эф.-птр. эф.),  $[\alpha]_D^{20} -12^\circ$  (с 0,883; сп.). Приведены данные УФ-спектров II, ДНФГ II, СК II, III, IV и обоих ДНФГ V; ИК-спектров I, II, III и VI и кривые ИК-спектров II, III, IV, V, VI и обоих ДНФГ V. Сообщение 12 см. РЖХимБх, 1958, 23171.

А. Лютенберг

61133. Канамицин. I. Характеристика и изучение продуктов кислотного гидролиза. Крон, Джонсон, Палермити, Перрон, Тейлор, Уайтхед, Хупер (Kanamycin. I. Characterization and acid hydrolysis studies. Cron M. J., Johnson D. L., Palermi F. M., Perron Y., Taylor H. D., Whitehead D. F., Hooper I. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 752—753 (англ.).

Антибиотик канамицин  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_{11}\text{N}_4$  (I) выделяют из бульонной культуры адсорбцией на амберлите IRC-50 (AM) и вымывают водн. HCl; р-р нейтрализуют, разбавляют и снова обрабатывают AM, вымывают 0,2 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , элюат упаривают в вакууме до активности 50—100 мг/мл, разбавляют 0,8—1 частью  $\text{CH}_3\text{OH}$ , подкисляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до рН 8,0—8,2, получают сульфат I, т. разл. >250° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -воды при рН 7,8—8,2). Обработка водн. р-ра I основной ионно-обменной смолой, упарка р-ра и кристаллизация из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -спирта приводит к основанию I,  $[\alpha]_D^{25} +146^\circ$  (с 1; 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); тетра-*N*-ацетат I [действием  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  на I], т. пл. 250—255° (разл.; из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); пикрат I,  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{O}_{39}\text{N}_{16}$ , т. пл. 225—230° (разл.; из воды); тетра-*N*-*n*-хлорбензилиден-I,  $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{O}_{11}\text{N}_4\text{Cl}_4$  (при р-ции водн. р-ра I с *n*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}$  в *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), т. пл. 213—216° (разл.). Аналогично получены: тетра-*N*-вератрилиден-I, т. пл. 173—175°; тетра-*N*-салицилиден-I, т. пл. 272—274° (разл.); тетра-*N*-*n*-метоксibenзилиден-I, т. пл. 193—196° (разл.). При хроматографии на бумаге препаратов I ( $n$ - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ -вода-2% *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ) выделен другой антибиотик I-B; *Rf* I 0,35, I-B 0,6. Кипячение *o*-I в 6 н. HCl (45 мин.) полностью уничтожает биол. активност; из р-ра выделен дихлоридат дезоксиострептамина, т. е. 1,3-диамино-4,5,6-триоксициклогексана (II основание). Вероятно, I содержит 2 аминоксахара, гликозидно связанных с II.

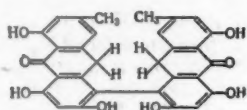
А. Лютенберг

61134. PA-147 (3-карбокси-2,4-пентадиенальлактон) — новый антибиотик. Элс, Собин, Селмер (PA-147 (3-carboxy-2,4-pentadienal lactol) — a new antibiotic. Els Hans, Sobin B. A., Selmer W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 878—880 (англ.).

Из культуральной жидкости неидентифицированного штамма *Streptomyces*, подкисленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до рН 2, извлечен метилизобутилкетон (МИК) или этилацетатом (ЭА) новый антибиотик PA-147 (I), масло, легко полимеризуется; очищен переводом в водн. фазу (ацетатный буфер, рН 6,8), повторной экстракцией ЭА (при рН 2) и хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из ЭА. Нейтрализацией р-ра I в 50%-ном спирте р-ром  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  до рН 8 с последующим добавлением спирта и амиллацетата и концентрированием в вакууме (50°) получена Ва-соль I,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II), сохраняющая антибактериальную активность I. При получении солей I с другими металлами образуются биол. неактивные в-ва. При действии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$  I образует соль, переходящую в шиффово основание. Гидрированием 760 мг I

в 50 мл ЭА с 5%-ным Pd/C получают тетрагидро-I,  $C_8H_{10}O_3$  (III), выход 770 мг, т. кип. 120–125°/0,02 мм; тиосемикарбазон (ТСК), т. пл. 196–198°; семикарбазон, т. пл. 158–159°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 157–158° (все из сп. воды). При окислении III ( $Ag_2O$ ,  $H_2O_2$ , 30%-ная  $HNO_3$  или воздух) образуется этилиантарная к-та (IV), т. пл. 95–97° (из МИК; или эф.-гексана), полученная также конденсацией Na-ацетоуксусного эфира с  $CH_3CH_2CHBrCOOC_2H_5$ . Принимается, что I имеет строение  $CH_2=CHC(COOH)=CHCHO$ , а в нейтр. или слабодиссоциирующей среде изомеризуется в лактон, содержащий 5-членный цикл. Приведены данные ИК-спектров I, II, III, ТСК III и IV и УФ-спектров I и II.

Ю. Малина  
61135. Частичный синтез протогиперина и гиперина из пенициллиопсина. Брокман, Эггерс (Partialsynthese von Proto-hypericin und Hypericin aus Penicillipsin. Brockmann Hans, Eggers Heinrich), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 81–100 (нем.). Пенициллиопсин (I), извлеченный эфиром из 970 г сухого мицелия *Penicillipsis clavariaeformis* (Oxford, Raistrick, Biochem. J., 1940, 34, 790), выход 276 г, т. разл. > 280° (из диоксана), является ди-(эмодинантрон-9)-илом-8,8'. При окислении его октаацетатом (II) образуется гексаацетат диэмодинила-8,8' (III), при омылении которого NaOH получают диэмодинил-8,8' (IV), т. е. скирин (РЖХимБх, 1955, 1109). При дегидрировании ( $O_2$  воздуха) I превращается в протогиперин (V). Разработан метод прямого перехода от I к гиперину (VI). Производные I: диметилловый эфир (действием  $CH_2N_2$ ),  $C_{32}H_{26}O_8$ , выход 675 мг (из 1 г I), возгоняется в высоком вакууме при 240–250°; II [ $C_4H_7O_2Na + (CH_3CO)_2O$ ], выход 490 мг (из 1 г I), т. пл. 228–229° (из толуола); октабензоат I, выход 285 мг (из 0,4 г I), т. пл. 207,5–208° (из бал.-петр. эф.). К 0,8 г II в 30 мл лед.  $CH_3COOH$  (50°) прибавляют р-р 0,35 г  $CrO_3$  в 10 мл 90%-ной  $CH_3COOH$  (50 мин.), получают 556 мг III, т. пл. 238–244° (осажден петр. эф. из бал.). 0,5 г III кипятят (1 час, атмосфера  $N_2$ ) с 1 н. NaOH в 50%-ном  $CH_3OH$ , продукт р-ции хроматографируют из диоксана на гипсе, выделяют 136 мг IV, 17 мг 7,7'-диметиллового эфира полуацетальной (пиранольной) формы IV и немного V. При ацетилировании IV образуется III, т. пл. 248–249° (из лед.  $CH_3COOH$ ). Р-р 1 г I в 200 мл  $CH_3OH$  + 8 мл 1 н.  $NaHCO_3$  продувают воздухом (50°, 1 час), нейтрализуют HCl (к-та), получают V,  $C_{30}H_{18}O_8 \cdot C_4H_8O_2$  (из диоксана), выход 58%. Если после нейтр.-ции ( $CH_3COOH$ ) продолжать продувание воздухом, но при освещении, то образуется VI, выход 50% (считая на I). Гексабензоат V, т. пл. 218°. При восстановительном ацетилировании V образуется 2,4,5,2',4',5'-гексаацетоксиг-7,7'-диметилгелиантрон (VII). Из 375 мг гексаметилового эфира диэмодинила-1,1' сплавлением с 4 г хлорида пиридина (200°, 5 час.) получено 290 мг неочищ. диэмодинила-1,1', который кипячением с  $SnCl_2$  + HCl-к-та (2 часа) превращен в ди-(эмодинантрон-9)-ил-1,1' (VIII), выход 70 мг, т. разл. с 285°. Приведены кривые УФ-спектров V, VI, VII и гелиантрена, данные ИК-спектра VIII и сравнительная таблица свойств V и VI. Т-ры плавления исправлены.



С. Давыдова  
61136. Изучение диастереомерных α-аминокислот и соответствующих α-оксикислот. VIII. Конфигурация изомерных октопинов. Идзумия, Уэйд, Уайниц, Оги, Бернбаум, Кёгел, Гринштейн (Studies on diastereoisomeric α-amino acids and corresponding α-hydroxy acids. VIII. Configuration of the isomeric octopines. Izumiya Nobuo, Wade Roy, Winitz Milton, Otey M. Clyde, Bernbaum Sanford M., Koegel Robert J., Greenstein Jesse P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 652–658 (англ.). Реакцией L- и L-аргинина (I) с DL-α-бромпропионил-к-той (II) получены (+)- и (–)-октопины (III) и (+)- и (–)-изооктопины (IV) общей ф-лы  $NH=C(NH_2)NH_2 \cdot CH_2CH_2CH_2CH(COOH)NHCH(CH_3)COOH$  и изучена их конфигурация. Измерена дисперсия вращения плоскости поляризованного света III и IV и вычислена циркулярная дисперсия остатков I и аланина. На основании эмпирич. правила (Patterson J. W., Brode W. R., Arch. Biochem., 1943, 2, 247) сделан вывод, что остаток I в (+)-III и (+)-IV имеет L-конфигурацию, а в (–)-III и (–)-IV имеет D-конфигурацию; остатки аланина в (+)-III и (–)-IV имеют D-конфигурацию, а в (–)-III и (+)-IV L-конфигурацию. Поэтому предложено (по конфигурации наименьшего из остатков) обозначать (+)-III как D-III; (–)-III как L-III; (+)-IV как L-аллооктопин; (–)-IV как D-аллооктопин. Выводы о конфигурации (+)-III подтверждены измерением кинетики р-ции L-I с L-II в щел. среде. Р-ция протекает по у-рнию второго порядка, что согласуется с  $S_N2$  механизмом р-ции и вальденовским обращением асимметр. центра у II с образованием (+)-III из L-I и L-II. Измерены константы диссоциации при 25° для III и IV, соответственно,  $pK_1$  1,40 и 1,35;  $pK_2$  2,30 и 2,30;  $pK_3$  8,72 и 8,68;  $pK_4$  11,34 и 11,25. Приведены кривые ИК-спектров III и IV. Описан синтез D- и DL-октопинил-L-валина (D- и DL-V). Попытка установить конфигурацию III и IV, пользуясь стереоспецифичными действиями ферментов, не удалась; оксидаза L-аминокислот (*Crotalus adamanteus*) и D-аминокислот (из почек свиньи) не действуют на III и IV; аминопептидаза не гидролизует V, а амидаза (из почек свиньи) не гидролизует диамида (+)-III и (+)-IV. III и IV получены по описанному методу (Herbst R. M., Swart E. A., J. Organ. Chem., 1946, 11, 368) при соотношении хлоргидрат I : II : Ba(OH)<sub>2</sub> = 1 : 2 : 4 (37°, 48 час.) и выделены через флавины и пикраты. Из 211 г хлоргидрата D-I и 306 г II получено 77 г (–)-III, т. пл. 283–285°,  $[α]_D^{20} -20,6°$  (с 2; вода), и 27,5 г (–)-IV, т. пл. 263–264°,  $[α]_D^{20} -26,6°$  (с 2; вода). Из хлоргидрата L-I и II получены (+)-III, т. пл. 283–284°,  $[α]_D^{20} +20,8°$  (с 2; вода), и (+)-IV, т. пл. 264–265°,  $[α]_D^{20} +26,8°$  (с 2; вода). Из 58,5 г L-валина, 116 г L-α-бромпропионилхлорида и 550 мл 2 н. NaOH по Шоттен-Бауману получен L-α-бромпропионил-L-валин (L-VI), выход 82%, т. пл. 178° (из 40%-ного сп.),  $[α]_D^{20} -16,8°$  (сп.). Аналогично из DL-α-бромпропионилхлорида получен DL-α-бромпропионил-L-валин (DL-VI), выход 81%, т. пл. 168–173°,  $[α]_D^{20} +2,3°$  (сп.). 5,3 г хлоргидрата L-I, 12,6 г L-VI и 15,9 г Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O в 150 мл воды нагревают 72 часа при 37°, удаляют Ba<sup>2+</sup> серной к-той и выделяют L-V, как описано для выделения (–)-III. К полученному р-ру прибавляют N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> до pH 6,5; упаривают в вакууме до сиропа и прибавляют спирт, выход D-V 7,1 г, т. пл. 180–184° (пересаживают спиртом из воды),  $[α]_D^{20} -3,1°$  (вода). Аналогично из 25,2 г DL-VI и L-I получено 15,5 г DL-V,  $[α]_D^{20} -5,9°$  (вода). Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 57660.

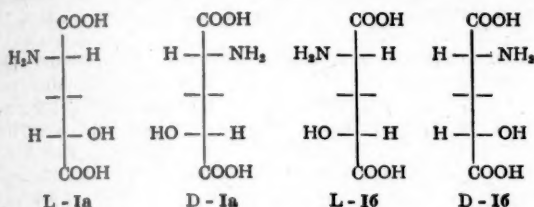
С. Аваева  
61137. Изучение диастереомерных α-аминокислот и соответствующих α-оксикислот. IX. Конфигурация изомерных γ-оксиглутаминовых кислот. Бенуэтон, Уайниц, Бернбаум, Гринштейн (Studies on diastereoisomeric α-amino acids and corresponding α-hydroxy acids. IX. Configuration of the isomeric γ-hydroxy acids. Benoit J. M., Winitz Milton, Bernbaum Sanford M., Greenstein Jesse P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 652–658 (англ.).

С. Аваева  
61138. Изучение диастереомерных α-аминокислот и соответствующих α-оксикислот. X. Конфигурация изомерных γ-оксиглутаминовых кислот. Бенуэтон, Уайниц, Бернбаум, Гринштейн (Studies on diastereoisomeric α-amino acids and corresponding α-hydroxy acids. X. Configuration of the isomeric γ-hydroxy acids. Benoit J. M., Winitz Milton, Bernbaum Sanford M., Greenstein Jesse P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 652–658 (англ.).



ric  $\gamma$ -hydroxyglutamic acids. Benoiton Leo, Winitz Milton, Birnbaum Sanford M., Greenstein Jesse P., J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6192—6198 (англ.).

По способу, описанному ранее (РЖХим, 1956, 43317; РЖХимБх, 1957, 6364) с последующим гидролизом 20%-ной HCl получена с выходом 50—60%  $\gamma$ -оксиглутаминовая к-та (I), состоящая из смеси двух рацематов (Ia, Ib), разделение которых удается действием HCl. Из хлорацетильных производных рацематов Ia и Ib путем ферментативного расщепления ацилазой (см. Birnbaum S. M. и др., J. Biol. Chem., 1952, 194, 455) получены все 4 стереоизомера I, конфигурация  $\alpha$ -асимметрич. центра которых следует из способа их получения. Для определения конфигурации второго асимметрич. центра стереоизомеры I действием  $\text{HNO}_2$  переводились в  $\alpha, \alpha'$ -диоксиглутаровые к-ты (II), причем из L-Ib и D-Ib образуется мезо-форма II. Так как реакция с  $\text{HNO}_2$  идет без обращения (Brewster P. и др., Nature, 1950, 166, 178), это превращение доказывает конфигурацию I, выражаемую приведенными проек-



ционными ф-лами. Из р-ра 80 г I в 500 мл воды, насыщ. HCl-газом, через 12 час. ( $-10^\circ$ ) выпадает осадок хлоргидрата лактона Ia (III), выход 45%; карбобензоксипроизводное (KB), т. пл. 168—169° (из этилацетата); трифторацетилпроизводное (ТФ), т. пл. 195—196° (из этилацетата-бзл.). Из фильтрата получено 40% Ib; KB, т. пл. 152—153° (из этилацетата); ТФ, т. пл. 190°. Чистота Ia и Ib проверена хроматографически. Из III действием  $\text{SiCl}_4\text{COCl}$  в условиях р-ции Шоттен-Баумана получено 20% лактона хлорацетил-Ia (IVa), т. пл. 183—185°; аналогично из Ib получено 33% (IVb), т. пл. 172—173°. 5,5 г IVa (или IVb) суспендированы в 200 мл воды и переведены в р-р добавлением LiOH до pH 8,5—9, добавлено 375 мг ацетата Co и 500 мг (соответственно 300 мг) порошка ацилазы, смесь разбавлена до 1,5 л (через 24 часа добавлено еще 100 мг ацилазы), через 36 час. ( $38^\circ$ ) удалены белки, р-р упарен до 100 мл, хроматографированием на кислой форме дауекс-50 выделены D-IV и L-I. Определены  $[\text{M}^{25}_D]$  I в воде: L-Ia,  $-22,3^\circ$ ; D-Ia,  $+21,5^\circ$ ; L-Ib,  $+31,8^\circ$ ; D-Ib,  $-31,2^\circ$ . 250 мг одного из стереоизомеров I растворяют в смеси 1,5 мл 1 н. HCl, 3 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 6 мл воды, при охлаждении прибавляют р-р 1,2 г  $\text{NaNO}_2$  в 2 мл воды, после выдержки (1 час,  $5^\circ$  и 12 час.,  $20^\circ$ ) прибавляют 3 мл конц. HCl, упаривают досуха, извлекают кипящим ацетоном, полученное масло при обработке  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  дало Ba-соли II, имевшие  $[\text{M}^{25}_D]$  (1%-ные р-ры в воде): из L-Ia  $-30,9^\circ$ , из D-Ia  $+31,4^\circ$ , из L-Ib и D-Ib  $0^\circ$ . В. Потапов

61138. Упрощенный синтез 1-этилового эфира N-карбобензоксиглутаминовой кислоты. Вейганд, Хунгер (Vereinfachte Darstellung von N-Carbobenzoxyl-L-glutaminsäure-1-äthylester. Weigand Friedrich, Hunger Klaus), Z. Naturforsch., 1958, 13b, № 1, 50—51 (нем.).

При кипячении 0,05 M свежеприготовленного ангидрида N-карбобензоксиглутаминовой к-ты (I к-та) 1 час с 75 мл абс. спирта, последующем смешении наполовину упаренного р-ра с 0,055 моля дидицилгексиламина и охлаждении льдом получают 5-дидицил-

логексиламмониевую соль 1-этилового эфира I, выход 56%, т. пл.  $160-161^\circ$  (из воды),  $[\alpha]^{25}_D -7,84^\circ$  (с 1,0; абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 0,001 моля I в 90 мл 50%-ного спирта встряхивают 15 мин. с дауекс 50 (H<sup>+</sup>-форма), р-р упаривают в вакууме и получают 1-этиловый эфир I (II), выход 97%, т. пл.  $46-47^\circ$ ,  $[\alpha]^{25}_D -21,4^\circ$  (с 6,8; абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). II взаимодействует с конц.  $\text{NH}_3$  (4 дня,  $\sim 20^\circ$ ) с образованием после подкисления N-кбз-L-изоглутамина, т. пл.  $170-171^\circ$  (из воды). С. Давыдова

61139. Простой синтез L-лизина. Бреннер, Риккенбахер (Eine einfache Synthese von L-Lysin. Brenner M., Rickenbacher H. R.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 181—188 (нем.).

Усовершенствован описанный ранее синтез (Braun J. von, Neumons E. A., Ber., 1930, 63, 502)  $\alpha, \alpha$ -дихлоркапролактама (I). При гидрировании I получают  $\alpha$ -монохлоркапролактама (II). Из II получен  $\alpha$ -азидокапролактама (III), гидрированием которого количественно получают труднодоступный  $\alpha$ -аминокапролактама (IV). Гидролиз последнего приводит к дихлоргидрату DL-лизина (V), который превращают в монохлоргидрат DL-лизина (VI); общий выход VI 50%. Разделение D- и L-форм проводят на стадии IV, пользуясь тем, что L-широлидонкарбоновая к-та (L-ПК) образует с IV трудно растворимую соль, ее разлагают HCl в диоксане и получают хлоргидрат L-IV [выход 70% от DL-IV и 37% от капролактама (VII)]. Из последнего гидролизом получают L-V, а из L-V получают L-VI (выход 35% от VII). Приведена схема регенерации из метанольных р-ров L-ПК в виде Ba-соли и превращение D-IV в рацемат нагреванием с 0,02—0,03 г Na при  $160^\circ$ . Получение оптически чистого хлоргидрата L-IV проводят через карбобензоксиглутаминовое производное L-IV с последующим гидролизом. Получение I: к 3 молям  $\text{POCl}_3$  прибавляют при перемешивании 2 моля VII и через 30 мин. ( $0-10^\circ$ ) 1,1 моля  $\text{PCl}_5$ , т-ра  $< 10^\circ$ , через 2 часа при  $2-5^\circ$  медленно прибавляют 4,1 моля  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , через 2 часа поднимают т-ру до  $40^\circ$  и выдерживают 1 час, отгоняют  $\text{POCl}_3$  ( $35-40^\circ$ ) и масло выливают на лед; I высушивают в вакууме, выход 70—74%, т. пл.  $124,5-126,5^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). II гидрируют 0,5 моля I в 600 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  в присутствии 0,45 моля триэтилоламина над 5 г скелетного Ni, фильтрат упаривают, остаток растворяют в  $\text{CHCl}_3$ , промывают 1 н. HCl и отгоняют  $\text{CHCl}_3$ , выход 67%, т. пл.  $91-93^\circ$  (из толуола). Получение III: 0,25 моля DL-II, 0,3 моля  $\text{NaN}_3$ , 20 мл 95%-ного спирта и 50 мл воды нагревают 24 часа, при охлаждении выпадает III, выход 78—85%, т. пл.  $105-108^\circ$  (промывают водн. сл.). Получение DL-IV: 0,04 моля DL-III гидрируют над 2 г скелетного Ni в 95%-ном спирте (вибромешалка), выход 90%, т. кип.  $168-172^\circ/13$  мм, т. пл.  $68-71^\circ$ ; если гидрировать при 70 ат, то выход 94%; смешивают р-р 0,1 моля DL-IV в 95%-ном спирте с р-ром L-ПК в спирте, вых. DL-ПК соли L-IV 96,5%, т. пл.  $203-204^\circ$  (разл.),  $[\alpha]^{25}_D -31,4 \pm 1^\circ$  (с 5,31; вода), из 0,01 моля DL-IV и 0,01 моля кбз-хлорида в 2 н. NaOH получают кбз-DL-IV, выход 85%, т. пл.  $161,5-162,5^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), аналогично получают кбз-L-IV, выход 91%, т. пл.  $122-124^\circ$  [из  $(\text{CH}_3)_2\text{CHONH}_2$ ],  $[\alpha]^{25}_D$  0,0° (с 4,33;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 2 ммоль последнего гидрируют над Pd/C в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , из упаренного р-ра осаждают спирт. р-ром HCl хлоргидрат L- $\alpha$ -аминокапролактама,  $[\alpha]^{25}_D -25,1 \pm 1,5^\circ$  (с 3,43; 1 н. HCl). Дихлоргидрат L-V получают, нагревая хлоргидрат L-IV в 6 н. HCl (1:20) 2 часа и отгоняя к-ту,  $[\alpha]^{25}_D +26,7 \pm 1^\circ$  (с 3,37; 6 н. HCl). С. Давыдова

61140. Синтез  $\alpha$ -метил- и  $\beta$ -метил-DL-цистина. Аристейн (Synthesis of  $\alpha$ -methyl and  $\beta$ -methyl-DL-cystine. Arnstein H. R. V.), Biochem. J., 1958, 68, № 2, 333—338 (англ.).

Описан синтез  $\alpha$ -метил-DL-цистина (I) и  $\beta$ -метил-DL-цистина (II). II синтезирован по схеме: алло-трео-

нин (III) → N-тиобензоил-алло-треонин (IV) → β-метил-цистеин (V) → II. Переход IV в V происходит через промежуточное соединение тиазольинового ряда. Как III, так и треонин (VI), образуют при этом одну и ту же α-амино-β-меркаптомасляную к-ту, которая была идентифицирована как В-изомер титотреонина (VII). Автор предполагает, что в этом синтезе из VI и из III промежуточное *цис*-2-фенилтиазольиновое производное превращается в *транс*-изомер, следовательно, А- и В-изомеры VII являются соответственно *эритро*- и *трео*-изомерами V, подтверждая этим *трео*-конфигурацию II. Обычным методом из  $C_2H_5J$  и Mg с применением  $C^{14}O_2$  получена (карбокси- $C^{14}$ )-масляная к-та с выходом 53% по  $CO_2$ , т. кип. 160–162°, из которой бромированием ( $Br_2$  и P) и р-цией с  $iso-C_4H_9OH$  получен изобутиловый эфир α-бром-(карбокси- $C^{14}$ )-масляной к-ты, выход 78%, т. кип. 128–132°/50 мм; 13,7 г эфира по каплям прибавляют к 20 г кипящего диэтиламина, кипятят 23 часа, подкисляют 6 н. HCl и извлекают эфиром, выход изобутилового эфира (карбокси- $C^{14}$ )-кетоновой к-ты 37%, т. кип. 116–124°/150 мм, а омылением 1 н. NaOH получают (карбокси- $C^{14}$ )-кетоновую к-ту, выход 89%. Из 4,6 г последней в 160 мл воды при пропускании (5,5 часа)  $Br_2$  с  $N_2$  получают α-бром-β-оксим-(карбокси- $C^{14}$ )-масляную к-ту, выход 32%, т. пл. 84–86° (из бэл. с петр. эф.); 3 г к-ты в смеси с 5 г носителя выдерживают 24 часа со смесью 24 г ( $NH_4$ )<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 80 мл конц. водн.  $NH_3$  и 32 мл воды, 6 час. нагревают при 60–65°, упаривают и осаждают из водн. р-ра спиртом DL-(карбокси- $C^{14}$ )-III, выход 87%, т. пл. 241–242° (из водн. сп.) (уд. радиоактивность 11,2 мкюри/г). 2,1 г полученного III в 50 мл спирта обрабатывают 15 мин. HCl (газ) при кипячении, затем насыщают HCl на холоду и выдерживают ~12 час., выход хлоргидрата эфира III 99%. Его смешивают с 50 мл пиридина, 3,6 г ( $C_2H_5$ )<sub>3</sub>N и 4,2 г (тиобензоилтио)-уксусной к-ты, через 24 часа вливают в 500 мл воды и извлекают эфиром этиловый эфир IV, выход 66%, т. пл. 80–82° (из эф. и петр. эф.). Его обрабатывают 5,8 мл  $SOCl_2$  15 мин., упаривают и кристаллизуют с эфиром. 18-часовым кипячением полученного в-ва со 120 мл 3 н. HCl получают смесь V и III, которую разделяют на смоле цеокарб 225 (Н-форма), вымывая 1,5 н. HCl, выход V 19,8% (по радиоактивности 22,3%). Адсорбируя хлоргидрат V на смоле цеокарб 215 (Н-форма) и вымывая водн. 0,2 н.  $NH_3$ , получили II, т. пл. 193–194° (из воды-сп.),  $R_f$  0,58 (А), 0,03 (В), 0,06 (В). 0,59 г HCl-V в 1,1 мл воды с 0,5 мл формалина выдерживают 18 час., добавляют 0,5 мл пиридина и 1 мл спирта, охлаждают, получено 0,1 г 4-карбокси-5-метилтиазолидина, т. пл. 209–210° (из воды-сп.). Из 10 г VI аналогично III получен этиловый эфир (16,1 г хлоргидрата), который также превращают в этиловый эфир N-тиобензоил-DL-треонина, выход 58%, т. пл. 83–85° (из эф.-петр. эф.); к 8,3 г последнего в 200 мл  $CHCl_3$  добавляют 15 г  $PCl_5$  (охлаждение льдом), выдерживают 30 мин. при 20°, полученный технич. тиазольидин гидролизуют и хроматографируют на смоле цеокарб 225, получено 20% V. При циклизации с  $SOCl_2$  получено 8% V. 0,066 моля хлористого бензоила и 0,055 моля 1,92 н. NaOH добавляют к 0,055 моля (карбокси- $C^{14}$ )-глицина в 55 мл NaOH за 20 мин., через 30 мин. подкислением получено 92% (карбокси- $C^{14}$ )-глищуровой к-ты (а 20,6 мкюри/г); 0,05 моля последней, 0,15 моля  $(CH_3CO)_2O$  и 7,6 г основного ацетата свинца добавляют к 0,1 моля  $CH_3CHO$ , встряхивают 18 час. при 23°, выливают в воду и извлекают  $C_6H_6$ , выход 4-этилден-2-фенил-(5- $C^{14}$ )-оксазола 58%, т. пл. 87–90° (из сп., с добавлением воды) (а 17,4 мкюри/г), из которого по Картеру (J. Biol. Chem., 1947, 139, 247) получена смесь А- и В-изомеров. 20,9 г хлорацетона прибавляют к 25,9 г фенилметан-

тиол-Na в 160 мл спирта, выдерживают 3 часа, упаривают, экстрагируют эфиром и насыщают  $NaHSO_3$ . Сульфитное производное разлагают 2 н. HCl и насыщают бензилтиоацетон (VIII) эфиром, выход 58%, т. кип. 108–110°/0,03 мм (лит. 155–156°/17 мм); 2,4-нитрофенилгидразон VIII, т. пл. 132° (из сп.); 17,8 г VIII добавляют за 30 мин. к 11,5 г  $NH_4Cl$ , 10,4 г  $NaCN$ , 70 мл конц. водн.  $NH_3$  и 40 мл насыщ. спирт.  $NH_3$ , через 16 час. извлекают эфиром аминонитрил и гидролизуют 2,5 часа конц. HCl, выход 8-бензил-α-метилтиоэтилового (IX) 70%, т. пл. 244° (разл.; из воды),  $R_f$  0,91 (А), 0,54 (В), 0,70 (В). 5 г IX растворяют в 200 мл жидкого  $NH_3$ , добавляют по 2 экв Na и  $NH_4Cl$ , удаляют  $NH_3$ , извлекают эфиром, растворяют в воде и окисляют водухом при pH 8 (с добавкой  $FeCl_3$ ), выход I 50%, т. пл. 260° (разл.; из воды-сп.),  $R_f$  0,62 (А), 0,03 (В). Р-тели для хроматограммы (А) фенол:вода (5:9) (+ $NH_3$ ); (В) лентанол-1:пиридин:вода (7:7:6); (В) бутанол:  $CH_3COOH$ :вода (63:10:27). Л. Шахновский

61141. О конденсации метиловых эфиров α-амино-β-меркаптокарбоновых кислот с бромпириновинной кислотой. Струков И. Т., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 69–71

Конденсацией метиловых эфиров L-цистеина (I) и DL-пеницилламина (II) с бромпириновинной к-той (III) в  $CHCl_3$  получены производные 5,6-дигидро-тиазинового ряда, у которых двойная связь, вероятно, находится в положении 3–4. К 3 г хлоргидрата I и 2,9 г III в 30 мл  $CHCl_3$  при охлаждении постепенно добавляют 7 мл  $(C_2H_5)_3N$ , выдерживают 20 час., промывают 5 мл воды и 10 мл 2 н. HCl и извлекают 25 мл 5%-ного  $NaHCO_3$ , выход 5,6-дигидро-5-карбометоксид-Δ<sup>3,4</sup>-тиазин-3-карбоновой к-ты 1,3 г, т. пл. 115° (разл., из хлф.). Аналогично из 3 г хлоргидрата II и 2,55 г III в 30 мл  $CHCl_3$  с 6,6 мл  $(C_2H_5)_3N$  при 0° получена 5,6-дигидро-6,6-диметил-5-карбометоксид-Δ<sup>3,4</sup>-тиазин-3-карбоновой к-та, выход 70%, т. пл. 132–133° (разл.). К 20 г метилового эфира пириновинной к-ты, обработанного HCl (газ), при 30–35° добавляют 32 г  $Br_2$ , выход метилового эфира III 73%; 1 г последнего с 0,8 г хлоргидрата цистеина в 3 мл диоксана выдерживают 72 часа (20°), из разб. 25 мл воды фильтрата извлекают эфиры 5,6-дигидро-3-карбометоксид-Δ<sup>3,4</sup>-тиазин-5-карбоновой к-ты, т. пл. 143–145° (разл.). Л. Шахновский

61142. Синтез изопропионина и других аналогов метионина. Старонка (Synteza izopropioniny i innych analogów metioniny. Staronka Barbara), Dissert. pharmac. PAN, 1957, 9, № 4, 239–247 (польск. рез. русск., англ.)

Дан обзор разработанных ранее методов синтеза серусодержащих аминокислот (СА) (библ. 28 назв.), описан синтез новой аминокислоты, изопропионина (I) (3-изопропилмеркапто-1-аминопропан-1-карбоновой к-ты) и других СА, основанный на конденсации акролейна (II) с алкилтиолами в спирте, с  $(CH_3COO)_2Ca$  (катализатор) и последующем получении [действием  $NaCN + (NH_4)_2CO_3$ ] производных глутантоина, пептидолиз которых приводит к СА: II + *изо*- $C_3H_7SH$  (30–35°) → *изо*- $C_3H_7SCH_2CH_2CHO$  (III) → 5-(2-изопропилтиоэтил)-глутантоин (IV) → I. Аналогично получены β-этилтио-, β-пропилтио- и β-бутилтиопропановый альдегиды (соответственно V, VI, VII); 5-(2-этилтиоэтил)-, 5-(2-пропилтиоэтил)- и 5-(2-бутилтиоэтил)-глутантоин (VIII, IX, X); 3-этил-, 3-пропил- и 3-бутилмеркапто-1-аминопропан-1-карбоновая к-та (XI, XII, XIII). Указаны в-во, выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C: III, 73,4, 78–79/15 → IV, 51,5, 124–127 (из воды) → I, 46,7, 255–256 (разл.; из воды); V, 75, 140–141/76 и 60–62/10 → VIII, 47, 97–100 → XI, 30,3, 264–265 (разл.); VI, 81,5, 85–86/15 и 74–76/6,5 → IX, 35,4



99—100 (из воды + несколько капель сп.) → XII, 28,5, 260—281 (разл.); VII, 72,5, 105—106/20 → X, 27,3, 100—102 (из 10%-ного сп.) → XIII, 48, 259—260 [разл.; из воды + ~0,1 объема HCl (1:1), кипячение, нейтр-ция горячего фильтрата NaOH до pH 6,5]. Р. Топштейн 61143. О синтезе β-(2-тиенил)-аланина. Гольдфарб Я. Л., Фабричный Б. П., Шалавина И. Ф., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 1, 98—100

Описан синтез β-(2-тиенил)-аланина (I) по методу Сасаки (Sasaki T., Ber., 1921, 54, 2056) для β-(2-фурил)-аланина с выходом 29% по тиофену и 36,5% по тиофенальдегиду (II). Смесь из 0,074 моля дикетопиперазина и 0,186 моля II с 25 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в 35 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  нагревают 8 час. при т-ре бани 126—130°, выход 2,5-ди-(α-тенил)-3,6-дикетопиперазина (III) 63,5%, т. пл. 310—314° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Восстановлением технич. III (0,021 моля) в 600 мл спирта с 390 г 3%-ной Na-амальгамы получен 2,5-ди-(α-тенил)-3,6-дикетопиперазин, т. пл. 263—265° (разл.; из сп.), а дальнейшим кипячением 6,3 г последнего с 48 г  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в 300 мл воды 24 часа получен I. Л. Ш. 61144. Препаративный способ получения п-фторфенилаланина. Окуда, Тацуми (Über die präparative Darstellung von p-Fluorphenylalanin. Okuda Tōru, Tatsumi Susumu), J. Biochem., 1957, 44, № 10, 631—635 (нем., рез. англ.)

0,13 моля  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$  в 70 мл горячего абс. спирта прибавляют к р-ру 0,13 моля ацетаминомалонового эфира и 0,13 г атома Na в 100 мл абс. спирта, смесь кипятят 1 час и выливают в 1,5 л ледяной воды, выход п-нитробензилacetаминомалонового эфира (I) 83%, т. пл. 188—189° (из сп.). Суспензию 0,045 моля I в 150 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  гидрируют 2 часа над скелетным Ni при 70—80° и 70 ат., выход п-аминобензилacetаминомалонового эфира (II) 100%, т. пл. 133° (из 30%-ного водн. сп.). 0,032 моля II в 8 г конц. HCl и 30 мл воды диазотируют 0,036 моля  $\text{NaNO}_2$  в 10 мл воды и прибавляют р-р  $\text{HBF}_4$  (из 5,5 г 50%-ной HF и 2,1 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), выход борфторида п-(2,2-дикарбэтокси-2-ацетаминотил)-фенилдиазония (III) 95%, т. разл. 123°. Высущенный III разлагают при нагревании в вакууме, остаток нейтрализуют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , выход п-фторбензилacetаминомалонового эфира (IV) 80%, т. пл. 139—141 (из водн. сп.). 0,144 моля IV кипятят 4 часа с 300 мл 6 н. HCl, р-р упаривают, остаток растворяют в водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и нейтрализуют  $\text{NH}_4\text{OH}$ , выход β-(п-фторфенил)-аланина 79%, т. разл. 260—265°. Е. Цветков 61145. Стереои́зомерия производных N,N'-оксалил-бис-(аланина). Херн, Хендри (Stereoisomerism of N,N'-oxalylbis-(alanine) derivatives. Hearn Walter R., Hendry Richard A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5213—5217 (англ.)

Синтезированы 4 стереоизомерные формы метилового (I) и этилового (II) эфиров N,N'-оксалил-бис-(аланина). При синтезе оксалил-бис-(глицина) (III) по методу Керна и Унгера (Ber., 1897, 30, 579) выход повышается до 38%, если р-цию проводить в меньшем кол-ве воды. В р-ции хлористого оксалила (IV) с 2 молями хлоргидрата эфира аминокислоты (Bornwater J. T., Rec. trav. chim., 1912, 31, 105) оказывает большое влияние р-тель — с этилацетатом выход увеличивается до ~70%. Омыление эфиров 0,1—1 н. водн. NaOH 1 час при 20° дает > 80% к-ты. I получен нагреванием 0,058 моля IV с 0,113 моля хлоргидрата метилового эфира DL-аланина в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; фракционированной кристаллизацией выделен мезо-I, т. пл. 163°. DL-II получен путем смешивания эквимолярных кол-в в D-II и L-II, т. пл. 138° (из воды); аналогично получен DL-I, т. пл. 141—142 (из воды). Омылением смеси изомеров 0,7 н. NaOH при ~20° и подкислением получена мезо-кислота, выход ~38%, т. пл. 275° (из воды), с  $\text{CH}_2\text{N}_2$  дает мезо-I, т. пл. 163°, а с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$  мезо-II, т. пл. 147—148°

(из воды). Из соответствующих к-т синтезированы (указаны в-во, т. пл. в °C,  $[\alpha]_D^{25}$  L-I, 167, —69,5 (с 1,0; лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), D-I, 167, +70,2 (с 1,0;  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); L-II, 126, —40,1 (с 1,0; 95%-ный сп.); D-II, —, +44,9 (с 1,0; 95%-ный сп.). Оксалил-бис-(L-аланин) (V) и анилин при 40° и pH 4,7 под действием папаина, активированного цистеином, образует N,N'-оксалил-бис-(L-аланин-анилид) (VI), D-производное не реагирует; VI получен также из смеси рац- и мезо-кислот. Этими р-циями установлено, что менее растворимая форма является мезо-формой. Этиловый эфир III получен по общему методу в этилацетате, выход 99%; этиловый эфир N,N'-оксалил-бис-(L-тирозина), выход 53%. Смесь изомеров I и II (выход 78 и 71% соответственно) получены из соответствующих эфиров DL-аланина и IV кипячением в  $\text{C}_6\text{H}_6$ . К 250 мл 0,5 M ацетатного буфера, pH 4,7, добавляют 10,2 г III, 1,2 г хлоргидрата L-цистеина, 9,3 г анилина и 23 мл экстракта папаина и выдерживают (4 дня, 40°), выход анилида III 52%, не плавится при 315°. Аналогично получен VI из V, из L-II (выход 19%) и из DL-V, выход 9%, т. пл. 305°,  $[\alpha]_D^{25}$  —11,3° (с 1,0; диметилформамид). Л. Шахновский 61146. Исследования по стереохимии. XIII. dl-Фенилсеринолы. Новый синтез и стереохимические наблюдения (5). Тагучи, Томоэда, Коба (Studies in stereochemistry. XIII. dl-phenylserinol: A new synthesis and its stereochemical findings. (5). Taguchi Tanezo, Tomoeda Munemitsu, Koga Toshitaka), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 3, 189—195 (англ.)

Взаимодействие dl-эритро-1-фенил-1,2-дибромпропанола-3 (I) с  $\text{CH}_3\text{CN}$  (II) приводит к образованию dl-эритро-1-фенил-1,2-дибромпропил-3-ацетиминового эфира  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCHBrCH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{NH}$  (III). Из последнего получен dl-трео-1-фенил-1-бром-2-амино-3-ацетоксипропан (IV), в котором при кислотном гидролизе происходит замена Br и  $\text{CH}_3\text{CO}$  на OH с полным сохранением конфигурации. В этом IV отличается от описанного ранее (РЖХим, 1957, 51419) O-бензоильного аналога (V), у которого гидролизуете лишь Br с обращением, а  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ -группа не затрагивается. С целью выяснения причин отличия в поведении IV и V изучен гидролиз dl-трео-1-фенил-1-хлор-2-аминопропанола-3 (VI) в воде, 10%-ной HCl и р-ре  $\text{AgNO}_3$ , гидролиз dl-трео-1-фенил-1-хлор-2-аминопропана (VII) в тех же условиях и гидролиз (+)-трео-1-фенил-1-хлор-2-диметиламинопропана (VIII). Хотя во всех случаях гидролиз идет также с преимущественным сохранением конфигурации, однако на основании кинетич. изучения гидролиза VIII авторы приходят к выводу, что одностороннее образование трео-изомера при кислотном гидролизе VI зависит не от взаимодействия  $\text{NH}_2$ -группы с HCl, а обусловлено участием OH-группы при  $\text{C}_3$ : это относится и к IV, где в ходе гидролиза затрагивается O-ацильная связь. Р-р 30 г I и 4,5 г II в 30 мл абс. эфира насыщен при 0° HCl-газом, после выдержки на холоду через несколько дней выделился хлоргидрат III, выход 33 г, т. пл. 157—159° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.). 33 г последнего растирали 16 мин. в ступке с 170 мл 10%-ного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; получено 29 г III, т. пл. 111° (из ацетона). Смесь 3 г III, 6 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,3 мл воды и 30 мл толуола кипятят 1 час, упаривали в вакууме, остаток растворили в смеси 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 0,9 мл HCl, кипятят 10 мин., упарили в вакууме, осадили эфиром; получено 0,83 г хлоргидрата IV, т. пл. 154—155° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.). Строение IV доказано каталитич. дебромированием и последующим бензоилированием с образованием dl-1-фенил-2-бензоиламино-3-бензоилоксипропана (т. пл. 150—152°), полученного также встречным синтезом — бензоилированием описанного ранее (РЖХим, 1958, 24619) dl-1-фенил-2-бензоиламинопропанола-3. Р-р 1 г

хлоргидрата IV в 100 мл воды кипятили 2 часа, упарили в вакууме, бензоилировали  $C_6H_5COCl$  в пиридине; получено 0,89 г *dl*-трео-1-фенил-2-бензоиламино-1,3-дигидроксипропана (IX), т. пл. 194—195° (из  $CH_3OH$ ). Аналогичная обработка 0,11 г VI дает 0,17 г трео-IX, полученного также встречным синтезом — бензоилированием ранее описанного (РЖХим, 1958, 36259) *dl*-трео-1-фенил-2-бензоиламинопропандиола-1,3 (X). Щел. гидролиз трео-IX (0,89 г IX, 0,153 г NaOH, 89 мл  $CH_3OH$ , кипячение 1 час) дает трео-X [0,43 г, т. пл. 163—164° (из этилацетата)]. Из 0,4 г VII при гидролизе, как описано выше для IV, и бензоилировании по Шоттен-Бауману получено 0,41 г *dl*-трео-1-фенил-2-бензоиламинопропанола-1, т. пл. 127—128° (из 50%-ного сп.). 10 г хлоргидрата (—)-N-метилафедрина кипятили 2 часа с 20 г  $SOCl_2$  и 30 мл  $CHCl_3$ , получено 5,7 г хлоргидрата (+)-трео-1-фенил-1-хлор-2-диметиламинопропана (XI), т. пл. 146—147° (из сп.-эф.),  $[\alpha]^{20}_D + 114,1^\circ$  (с 4,79; вода); пикрат, т. пл. 170—171° (из  $CH_3OH$ ). Гидролиз XI (2 г в 200 мл воды, 10-часовое кипячение) дает 958 г (+)-трео-1-фенил-2-диметиламинопропанола-1, т. кип. 82—92°/2 мм; пикрат, т. пл. 152—153° (из 70%-ного сп.). Сообщение XII см. РЖХим, 1958, 46588.

В. Потапов

**61147. Синтез L-аргинилдипептидов. Идзумия, Макисуми** (Izumiya Nobuo, Makisumi Satou), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec. 1957, 78, № 12, 1768—1773 (японск.). Из β-аланина (I), L-лейцина (II), L-аспарагиновой к-ты (III) и L-глутаминовой к-ты (IV) путем нагревания с  $C_6H_5CH_2OH$  и  $n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$  и одновременного отделения воды получают *n*-толуолсульфокислые соли (ПС) бензиловых и дибензиловых эфиров аминокислот. Из полученных ПС эфиров и карбобензоксинитро-L-аргинина (V) с помощью дициклогексилкарбодиямида (VI) и методом смешанных ангидридов получают бензиловые эфиры карбобензоксинитродипептидов, при гидрогенолизе которых получают дипептиды. Аналогичным путем получают L-аргинил-L-аланин (VII) и L-аргинил-L-тирозин (VIII). Кипятят 4,5 г I с 11,4 г  $n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$  в 50 мл  $C_6H_5CH_2OH$ , 300 мл  $C_6H_6$  5 час. Получают 16,1 г ПС бензильного эфира I (РЖХим, 1958, 18141). ПС эфиров II, III и IV получают так же с выходом 78—85%. Р-р 2,11 г ПС бензильного эфира L-аланина (IX) (см. выше) в 24 мл  $CHCl_3$  и 0,84 мл триэтиламина смешивают с 2,42 г V (РЖХим, 1956, 25823, 1957, 30828) в 24 мл тетрагидрофурана, оставляют на 4 часа, фильтруют и из фильтрата выделяют бензиловый эфир карбобензоксинитро-L-аргинил-L-аланина (X), выход 79%, т. пл. 162—163° (эф.-петр. эф.),  $[\alpha]^{25}_D - 23,3^\circ$ . Аналогично получают бензиловые эфиры дипептидов V: с I образуется (XI), выход 70%, т. пл. 142—143° (из  $CH_3OH$ ),  $[\alpha]^{25}_D - 9,2^\circ$  (здесь и далее 2%-ная  $CH_3COOH$ ), с II получают (XII) (те же величины), 75%, 154—155°,  $[\alpha]^{25}_D - 22,1^\circ$ , с III получают (XIII), 71%, 114—115° ( $CH_3OH$ , эф.),  $[\alpha]^{20}_D + 1,5^\circ$ ; с IV образуется (XIV) 73%, 107—109°,  $[\alpha]^{25}_D - 11^\circ$ . Также получают бензиловый эфир карбобензоксинитро-L-аргинил-L-тирозина (XV), 76%, 41—43° (хлф., эф.),  $[\alpha]^{20}_D - 4,9^\circ$ . К р-ру 2,12 г V и 0,84 мл триэтиламина в 12 мл тетрагидрофурана при 0—5° добавляют 0,8 мл  $ClCOOC_6H_5$ -изо и через 15 мин. 2,11 г IX с 0,84 мл триэтиламина в 12 мл  $CHCl_3$ , оставляют на 12 час. при 20° и получают X, выход 44%. Аналогично получают XI—XIV, выход 40—50%. Гидрируют 1,03 г X в 20 мл смеси  $CH_3OH$ ,  $CH_3COOH$ , воды (40:10:5) над 0,2 г Pd-черни 10 час. Получают ацетат VII, выход 79%, т. пл. 173—174° (из 70%-ного сп.),  $[\alpha]^{19}_D + 9,3^\circ$ ,  $R_f$  0,47 ( $n\text{-}C_4H_9OH\text{-}CH_3COOH$ -вода 4:1:2;  $R_f$  0,33 в смеси  $n\text{-}C_4H_9OH\text{-}CH_3COOH$ -пиридин-вода, 4:1:1:2;  $R_f$  0,32 в  $n\text{-}C_4H_9OH$ -вода, 7:3). Аналогично получают L-аргинил-

β-аланин, моноацетат, выход 0,49 г из 1,03 г XI,  $R_f$  0,47, 0,39 и 0,28 (здесь и далее соответственно в описанных выше смесях), дифлавияновокислая соль, т. пл. 192—193°; ацетат L-аргинил-L-лейцина, выход 84%, т. пл. 203—205° (из сп.),  $[\alpha]^{19}_D + 9,4^\circ$  (с 2; вода),  $R_f$  0,67, 0,66, 0,61; ацетат VIII, выход 62%, т. пл. 156—157° (из 50%-ного сп., сп.),  $[\alpha]^{21}_D + 33,2^\circ$  (2%-ный водн. р-р),  $R_f$  0,57, 0,48, 0,48; L-аргинил-L-парааминовая к-та (XVI), выход 80%, т. пл. 156—158°,  $[\alpha]^{21}_D + 21,7^\circ$  (2%-ный водн. р-р),  $R_f$  0,35, 0,23, 0,43. L-аргинил-L-глутаминовая к-та (XVII), выход 88%; гидрат, т. пл. 191—194° (из 50%-ного сп.),  $[\alpha]^{21}_D + 20,7^\circ$  (с 2; вода),  $R_f$  0,41, 0,25 и 0,24. XVI и XVII получают также из хлоргидратов диэтиловых эфиров III и IV, которые с V и VI дают диэтиловые эфиры карбобензоксинитро-L-аргинил-L-аспарагиновой и L-глутаминовой к-т (XVIII) и (XIX), выход соответственно 76 и 77%, т. пл. 122—123° (из  $CH_3OH$ -эф.) и 110—111° (из  $CH_3OH$ -эф.),  $[\alpha]^{19}_D - 3,8^\circ$  и  $-7,5^\circ$  (2%-ный ацетон). При омылении XVIII и XIX получают к-ты с т. пл. 97—101°,  $[\alpha]^{19}_D + 5,5^\circ$  (2%-ный ацетон),  $+7,9^\circ$  (2%-ная  $CH_3COOH$ ), 0° (2%-ный пиридин) и т. пл. 212—213°, гидрогенолиз этих к-т приводит к образованию XVI и XVII с выходом 67 и 79%.

Н. Швецов

**61148. Синтез ε-пептидов лизина. Теодоропулос** (Synthesis of ε-peptides of lysine. Theodoropoulos Dimitrios), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 140 (англ.).

Методом смешанных ангидридов из карбобензокс-(кбз)-аминокислот и медного комплекса лизина (I) синтезированы ε-пептиды лизина. Для доказательства ε-пептидной связи кбз-пептиды обрабатывали  $C_6H_5(NO_2)_2$  и гидролизовали. В гидролизате найден α-динитрофенил-L-лизин. К р-ру 0,01 моля кбз-глицина в 20 мл тетрагидрофурана (II) и 0,01 моля  $N(C_2H_5)_3$  добавили при  $-10^\circ$  0,01 моля  $C_6H_5OCOCl$  и р-р I (из 0,01 моля хлоргидрата L-лизина) в 10 мл воды, 5 мл II и 5 мл 2 н. NaOH. Осадили медный комплекс кбз-пептида добавлением воды и обрабатывали  $H_2S$  при кипячении. Выход ε-(кбз-глицил)-L-лизина (III) 50%, т. пл. 250—252° (разл.; из воды),  $[\alpha]^{16}_D + 8,7^\circ$  (с 1,03; лед.  $CH_3COOH$ ),  $R_f$  0,56 (ацетат-пиридиновый буфер pH 5,6). Гидрировали 2,5 моля III над Pd-чернью в  $CH_3COOH$ , после упаривания фильтрата получили 76% оцетата ε-глицил-L-лизина, т. пл. 198—200° (разл.; из водн. ацетона),  $[\alpha]^{16}_D + 85^\circ$  (с 1,06; вода),  $R_f$  0,20. Аналогично получены ε-(кбз-L-фенилаланил)-L-лизин, т. пл. 216—218° (из 1%-ной  $CH_3COOH$ ),  $R_f$  0,8 и, после гидрирования, ε-(L-фенилаланил)-L-лизин, т. пл. 250—251° (разл.)  $[\alpha]^{18}_D + 47,1^\circ$  (с 1,06; вода),  $R_f$  0,44; и сульфат ε-(кбз-L-лизил)-L-лизина, выход 50%, т. пл. 156—158° (из воды),  $R_f$  0,87.

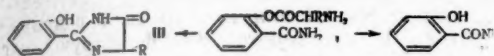
А. Юркевич

**61149. Аминоацильная перегруппировка. Сообщение 1. Определение, обзор и применение для синтеза пептидов. Бреннер, Циммерман, Вермиллер, Квитт, Хартман, Шнейдер, Беглингер** (Aminosacyl-Einlagerung. 1. Mitteilung. Definition, Übersicht und Beziehung zur Peptidsynthese. Brenner M., Zimmermann J. P., Wehrmüller J., Quitt P., Hartmann A., Schneider W., Beglinger U.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 3, (нем.).

О-аминоацильные производные амидов салициловой к-ты (I) легко перегруппировываются в щел. среде при  $\sim 20^\circ$  в амиды N-салицилоиламинокислот (II). При pH < 8 основным продуктом перегруппировки является имидазолон (III). Такого рода перегруппировка представляет собой новый подход к синтезу пептидной связи и при многократном повторении приводит



к салицилоилфенилаланилину. Таким путем получены: амид салицилоилглицина (IV), амид салицилоилфенилаланина, (V), салицилоилфенилаланилглицин, салицил-



глицилфенилаланилглицин (VI) и амид  $\beta$ -оксибутирилглицина (VII). Превращение амида О-глицин- $\beta$ -оксимасляной к-ты (VIII) в VII происходит в более жестких условиях (трет-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ОК). Обсуждается механизм перегруппировки. 2,5 ммоль амида О-карбобензокси (кбз)-D,L-фенилаланил-салициловой к-ты в 100 мл лед. СН<sub>3</sub>СООН и 2,75 мл 1 н. р-ра НСlO<sub>4</sub> в СН<sub>3</sub>СООН гидрируют над 10%-ным Pd/C, выход перхлората амида О-D,L-фенилаланилсалициловой к-ты (D,L-IX) 95%, т. пл. 163—165° [разл., из тетрагидрофурана (ТГФ)-бзл.]. 1 ммоль амида О-(кбз-глицил)-салициловой к-ты в 5 мл лед. СН<sub>3</sub>СООН обрабатывают 2 мл 1 н. р-ра НСlO<sub>4</sub> в лед. СН<sub>3</sub>СООН и 1,1 мл 1 н. НВг в лед. СН<sub>3</sub>СООН 2 часа. Выход перхлората амида О-глицилсалициловой к-ты (X) 125 мг, т. пл. 204—206°. 1,3 ммоль I-IX с 50 мл 10%-ного р-ра КНСО<sub>3</sub> (или 2 н. р-ра Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, или 2 н. р-ра NH<sub>4</sub>OH, или 2 н. р-ра NaOH) оставляют на 30—60 мин. при 20°, подкисляют 2 н. HCl, экстрагируют этилацетатом и упариванием р-ра в вакууме получают V, выход 92—94%. Из солянокислого р-ра при рН 7 экстракцией этилацетатом выделяют 2-(2'-окси-фенил)-4-бензилимидазолон-5 (XI), т. субл. 140—150° (в высоком вакууме). В неводн. среде перегруппировка IX проходит так же, как и в водн. Выход V в 2 н. р-ре (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH в СН<sub>3</sub>ОН 84%, в 2 н. р-ре N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в СН<sub>3</sub>ОН 90%, в 2 н. р-ре (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N в СНCl<sub>3</sub> 91%, в 2 н. р-ре HN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> в ТГФ выход V 60%, выход XI 30%, в 2 н. р-ре N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в ТГФ выход V 70%, выход XI 25%, в жидком NH<sub>3</sub> выход XI 97%. Аналогично из X получен IV; выход IV в 10%-ном р-ре NaHCO<sub>3</sub> 65%, в 2 н. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 90%, в 2 н. NaOH 99%, т. пл. 184—185°. IV, V, XI идентифицированы встречным синтезом. К р-ру 3,2 г DL-фенилаланина в 13,2 мл р-ра NaOH прибавляют при 0° азид салициловой к-ты (из 6,57 ммоль гидрида), экстрагируют эфиром и подкислением выделяют салицилоилфенилаланин, выход 90%, т. пл. 152—153° (из водн. сп.); его превращают в метиловый эфир, т. пл. 79—80° (из водн. сп.), а затем в V, т. пл. 163—163,5° (из водн. СН<sub>3</sub>ОН). 2,9 г салицилоилглицина (XII) превращают в метиловый эфир, т. пл. 77—78° (из бзл.), затем в IV. 5 ммоль XII, 5 ммоль бензальдегида, 5 ммоль СН<sub>3</sub>COONa и 15 ммоль (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O нагревают 30 мин. при 100° и растаивают со спиртом; выход 2-(2'-ацетоксифенил)-4-бензалькоксалонон-5 (XIII), 66%, т. пл. 144—144,5° (из сп.). В р-р 3,2 моля XII, 60 мл кипящего спирта пропускают ток NH<sub>3</sub>. Через 2 часа р-р упаривают при ~20°, растворяют в спирте и водой осаждают амид N-салицилоиламинокоричной к-ты XIV, выход 91%, т. пл. 177—178°. Гидрированием 0,1 г XIV в 20 мл спирта над 10%-ным Pd/C получают V, т. пл. 163—164°. 0,4 г XIV кипятят 1 час с 10 мл 2 н. NaOH и при рН 6 выделяют 2-(2'-оксифенил)-4-бензальмидазонон-5, т. пл. 292—293° (из водн. сп.), который гидрированием над Pd/C в р-ре ацетона превращают в XI, т. пл. 191—193° и 270—285° (из водн. сп.). Аналогично IX из метилового эфира О-(кбз-DL-фенилаланил)-салицилоилглицина получают перхлорат метилового эфира О-(DL-фенилаланил)-салицилоилглицина (XV), выход 80%, т. пл. 162—165° (из ТГФ-бзл.). 0,33 ммоль XV в 5 мл ТГФ постепенно прибавляют при —5° к 15 мл 2 н. р-ра N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в абс. СН<sub>3</sub>ОН, перемешивают 1 час при ~20°, выпаривают в вакууме и обрабатывают этилацетатом и 2 н. HCl; из этилацетатного экстракта получают метиловый эфир салицилоилфенилглицина

(XVI), выход 92%, т. пл. 165—166° (из водн. СН<sub>3</sub>ОН). К суспензии 2,3 ммоль XV в 50 мл абс. СНCl<sub>3</sub> при 0° добавляют быстро 7 ммоль (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N в 10 мл абс. СНCl<sub>3</sub>, через 1 час (~20°) промывают 2 н. HCl и упаривают; выход XVI 94%. Аналогично X из метилового эфира О-(кбз-глицил)-салицилоилфенилаланилглицина получен перхлорат метилового эфира О-глицилсалицилоилфенилаланилглицина (XVII), т. пл. 180° (из этилацетата-эф.). К суспензии 0,79 ммоль XVII в 10 мл абс. СНCl<sub>3</sub> добавляют при 0° 2,36 ммоль N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в 5 мл абс. СНCl<sub>3</sub>, через 30 мин. (~20°) промывают 2 н. HCl и упаривают, выход метилового эфира салицилоилглицилфенилаланилглицина (XVIII) 92%, т. пл. 157—158,5° (из хлф.-эф.). Перегруппировка с 1,1 ммоль или 0,95 ммоль N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в абс. СН<sub>3</sub>ОН приводит к смеси XVIII с 20% метилового эфира салицилоилфенилаланилглицина. XVI и XVII идентифицированы встречным синтезом. К 32,5 ммоль XIII и 90 ммоль хлоргидрата метилового эфира глицина в 90 мл СН<sub>3</sub>ОН прибавляют 95 ммоль N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Через 45 мин. упаривают в вакууме, распределяют между этилацетатом и 2 н. HCl и из этилацетатного экстракта, промывают 10%-ным КНСО<sub>3</sub>, выделяют метиловый эфир N-салицилоил- $\alpha$ -аминоциннамилглицина, выход 87%, т. пл. 168—169° (из водн. СН<sub>3</sub>ОН), гидрированием которого в лед. СН<sub>3</sub>СООН над 10%-ным Pd/C получают XVI, т. пл. 165—166° (из водн. СН<sub>3</sub>ОН). 0,28 ммоль XVI омыляют (15 час.) 0,6 ммоль 0,5 н. р-ра NaOH, выход салицилоилфенилаланилглицина 90%, т. пл. 212—214° (из водн. сп.). R<sub>f</sub> 0,20 (втор-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ОН:0,1 н. NaOH, 1:1), 0,59 (n-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ОН:33%-ный NH(CH<sub>3</sub>):H<sub>2</sub>O, 4:3:2). К 10 ммоль кбз-фенилаланина в 25 мл абс. диоксана и 11 ммоль N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> прибавляют при 0° 11 ммоль хлоругольного эфира, через 20 мин. (0°) добавляют при 10° р-р 1,38 г хлоргидрата метилового эфира глицина в 25 мл диоксана и 20 ммоль N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Через 2 часа (~20°) упаривают в вакууме и распределяют остаток между этилацетатом и 2 н. р-ром HCl. Выход метилового эфира кбз-фенилаланилглицина (XIX) 80%, т. пл. 106° и 117—118° (из CCl<sub>4</sub>). Из хлоргидрата метилового эфира глицина, PCl<sub>3</sub> и кбз-фенилаланина выход XIX 76%. 19 ммоль XIX гидрируют аналогично IX, выход перхлората метилового эфира фенилаланилглицина (XX) ~100%, т. пл. 185—186° (из СН<sub>3</sub>ОН-эф.). К 5 ммоль XX в 10 мл пиридина при 0° прибавляют 2,5 ммоль PCl<sub>3</sub> в 5 мл пиридина и через 30 мин. (при ~20°) 5 ммоль салицилоилглицина и нагревают 3 часа (~100°). Упаривают в вакууме и распределяют остаток между этилацетатом и 2 н. р-ром HCl. Этилацетатный р-р экстрагируют 2 н. HCl и 10%-ным КНСО<sub>3</sub> и выделяют 74% XVIII, т. пл. 157,5—158,5° (из СН<sub>3</sub>ОН-воды, 4:1, или ацетона-эф.). 1 ммоль XVII омыляют 6 мл 0,5 н. NaOH (16 час.), выход VI 83%, т. пл. 203—205° (из водн. сп.), R<sub>f</sub> 0,21, 0,53 (р-рителю см. выше). В р-ре 20 ммоль кбз-глицина и 30 ммоль N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в 200 мл этилацетата при —5° пропускают ток сухого СОCl<sub>2</sub> до насыщения, оставляют на 15 мин. при —5°, обрабатывают 2 н. HCl и экстрагируют этилацетатом. Выход ангидрида кбз-глицина 35—34%, т. пл. 118—119° (из этилацетата-петр. эф.). 3,86 ммоль ангидрида кбз-глицина в 5 мл пиридина прибавляют при 0° к р-ру 3,8 ммоль амида DL- $\beta$ -оксимасляной к-ты в 5 мл пиридина. Через 40 час. (3—4°) добавляют лед и через 30 мин. упаривают при 30—40°. Остаток обрабатывают 100 мл этилацетата и 10 мл 2 н. р-ра HCl; этилацетатный слой промывают, упаривают. Остаток кристаллизуется при стоянии под слоем эфира-петр. эфира: выход амида О-(кбз-глицил)- $\beta$ -оксимасляной к-ты (XXI) 65%, т. пл. 78—79° (из горячего этилацетата, добавлением петр. эф. при 35°). 0,34 ммоль XXI в 10 мл лед. СН<sub>3</sub>СООН

нагревают 2 часа при 60° с 200 мг  $\text{PH}_4\text{I}$ , прибавляют еще 100 мг  $\text{PH}_4\text{I}$  и нагревают еще 2 часа. Затем упаривают при 40°, распределяют остаток между этилацетатом и водой. Упариванием водн. слоя при 35–40° выделяют VIII·HJ, выход 76%, т. пл. 143–144,5° (из 0,5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 2,5 мл этилацетата, 2 часа при 20° и ~12 час. при –15°). 1,36 ммольа XXI в 30 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 1,36 мл 1 н. р-ра HCl гидрируют над 60 мг 10%-ного Pd/C, выход VIII·HCl 70%, т. пл. 140–141° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -этилацетата),  $R_f$  0,45 (70%-ный  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ).

К р-ру 50 ммольей гидразида  $\beta$ -оксимасляной к-ты в 50 мл 1 н. HCl прибавляют при 0° 62,5 ммольа  $\text{NaNO}_2$  в 10 мл воды, 50 ммольей глицина в 5 мл воды при 0° за 60 мин. 50 мл 2 н. р-ра NaOH. Затем экстрагируют  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , водн. слой подкисляют HCl и экстрагируют  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Упариванием получают  $\beta$ -оксибутирилглицин, выход 40%, масло, действием  $\text{CH}_2\text{N}_2$  его превращают в эфир и затем в VII, выход 38%, т. пл. 108–109° (из сл.-эф.),  $R_f$  0,59 (70%-ный  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). Суспендируют при перемешивании при 20° 0,5 ммольа VIII·HCl в 23 мл абс. трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , обрабатывают 1,88 мл 1 н. р-ра трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  в трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и через 30 мин. добавляют 4 экв влажного амберлита IR-120 (H-форма), 1 экв амберлита IRA-400 (OH-форма) и 25 мл воды. При pH 6–7 и отсутствии Cl фильтрат упаривают в вакууме. Остаток состоит из VII и небольших кол-в VIII. Перекристаллизацией из спирта-эфира выделяют VII, т. пл. 107–108°. Хроматограммы восходящие. С. А. 61150.

**Аминоацильная перегруппировка. Сообщение 2. Образование салицилоламиноокислот из O-(карбобензоокси- $\alpha$ -аминоацил)-салициловых кислот.** Бреннер, Циммерман (Aminoacyl-inlagerung. 2. Mitteilung. Bildung von Salicyl-aminosäuren aus O-(Cbzo- $\alpha$ -aminoacyl)-salicylsäuren. Brenner M., Zimmermann J. P.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 6, 1933–1939 (нем.).

При дебензилировании бензиловых эфиров O-[карбобензоокси (кбз)- $\alpha$ -аминоацил]-салициловых к-т  $\text{O-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OOCSC}_6\text{H}_4\text{OCOSCH(R)NHCOOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (Ia–в, где всюду  $\text{R} = \text{H}$ , б  $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , в  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ ) действием  $\text{PH}_4\text{I}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $\text{H}_2$  в присутствии Pd/C, в результате частичного декарбоксилирования и перегруппировки образующихся неустойчивых  $\text{NH}_2\text{CH(R)COO-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  о получают  $\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{CONHCH(R)COOH}$  (IIa–в), причем в зависимости от условий р-ции могут быть получены DL-IIб или L-IIб. O-(кбз-глицил)-салициловая к-та (III) в аналогичных условиях также превращается в IIa; метиловый эфир (МЭ) O-(кбз-DL-фенилаланил)-салициловой к-ты (IV) при гидрогенолизе в метилгликоле (V) над Pd/C, вместо ожидаемого МЭ IIв, дает смесь МЭ (VI) салициловой к-ты (VII) и 3,6-дibenзил-2,5-дикетопиперазина, т. пл. 296–298°. Производные  $m\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  (VIII) или  $\beta$ -аминоокислот не способны к описанной перегруппировке; так, из O-(кбз-глицил)- $m$ -оксибензойной к-ты (IX) при гидрогенолизе в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получается некристаллизующееся в-во, гидролизующееся р-ром  $\text{KHCO}_3$  в VIII и глицин; бензиловый эфир O-(кбз- $\beta$ -аланил)-салициловой к-ты (X) при дебензилировании в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и последующем кипячении с водой дает VII и  $\beta$ -аланин. Строение DL-IIб и L-IIб и IIв подтверждено встречным синтезом. К взвеси 10 ммольей кбз-глицина (XI) в 20 мл эфира добавляют при –20° 10 ммольей  $\text{PCl}_5$ , затем приливают по каплям при –15° 40 ммольей VII в 25 мл пиридина, оставляют на 12 час. при –15°, отгоняют при 40° р-ритель, остаток встряхивают с 2 н. HCl и этилацетатом и из органич. слоя выделяют III, выход 81%, т. пл. 113–114° (из бzl.-петр. эф.). Аналогично из  $\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (XII) и XI, кбз-DL-фенилаланина (XIII) или кбз-DL-метионита получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C): Ia, 65, 80–

80,5 (из водн. сл.); Ib, 80, 122–123 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); Ic, 105–106 (из сл.); из XIII и VI: IV, 89, 101–102 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); из хлорангидрида XI и VIII: IX, 73, 132–133 (из разб. сл.); из XII и кбз- $\beta$ -аланина: X, 77, 84–85 (из сл.). 1,52 ммольа III или Ia в 20 мл V гидрируют в присутствии 0,5 г 10%-ного Pd/C, фильтруют, отгоняют при 40–50° V, остаток растворяют в этилацетате и извлекают р-ром  $\text{KHCO}_3$  IIa, выход 90%, т. пл. 171–172° (из воды). Аналогично получают DL-IIб, т. пл. 152–153° (из разб. сл.); при гидрировании Ib в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 50° получают L-IIб, т. пл. 118–119° ( $[\alpha]_D^{20} +15,5^\circ$  (с 5,1; сл.). К р-ру 1 ммольа Ib в 20 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют 1 г  $\text{PH}_4\text{I}$ , нагревают 5 час. при 50–55°, фильтруют, р-р упаривают досуха и выделяют IIв, т. пл. 114–115° (из бzl.). К 6,57 ммольа гидразида VII в 6,6 мл 1 н.  $\text{HNO}_3$  и 10 мл воды приливают по каплям при 0° 6,6 мл 1 н. р-ра  $\text{NaNO}_2$ , продукт отгоняют и вносят при 0° в р-р 3,2 г DL-фенилаланина в 13,2 мл 1 н. NaOH, добавляют 14 мл 1 н. NaOH, слегка подогревают и получают DL-IIб, выход 90%. Все т-ры плавления исправлены.

**61151. Изучение защиты азопротенинов. II. Синтез (+)-L-гистидил- $n$ -фенилендиамин. Окано, Фукагава (Okano Sadasuke, Fukagawa Yasuhiko), Якутаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 10, 1055–1058 (японск.; рез. англ.).**

Из гистидина (I) получают  $N^\alpha$ - $n$ -нитробензилоксикарбонил-L-гистидин (II) и превращают его в  $N$ -( $N^\alpha$ - $n$ -нитробензилоксикарбонил)гистидил- $n$ -нитроанилин (III). Последний при гидрировании над Pd-чернью дает (+)- $N$ -L-гистидил- $n$ -фенилендиамин (IV). Из 100 г  $\text{SOCl}_2$  и 35 г  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$  в 150 мл диоксиана получают 70 г  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCOSCl}$ , р-р 32 г которого в 40 мл толуола добавляют одновременно с 24 мл 4 н. NaOH (из 15 г хлоргидрата I и 48 мл 4 н. NaOH) за 20 мин при 0°, перемешивают 5 мин. и при pH 4–5 выделяют II, выход 50%; тригидрат, т. пл. 196° (из воды),  $[\alpha]_D^{20} -22^\circ$  (с 1; вода),  $R_f$  0,546. К 10 г II добавляют 80 мл  $\text{SOCl}_2$ , оставляют на 30 мин., удаляют  $\text{SOCl}_2$ , остаток смешивают с 25 г  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  в 40 мл этилацетата, 80 мл диоксиана и оставляют на 12 час. После подщелачивания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  получают III, выход 50%, т. пл. 204° (из 80%-ного водн. ацетона),  $R_f$  0,932,  $[\alpha]_D^{20} +19^\circ$  (с 1; 80%-ный ацетон). Гидрируют 1 г III в 10 мл воды, 11 мл 1 н. HCl над 0,2 г Pd-черни. Получают тетрагидрид IV, выход 83%, т. пл. 293° (с 1; насыщ. HCl),  $[\alpha]_D^{20} +93^\circ$  (с 1; вода),  $R_f$  0,066 мононикрат, т. пл. 193° (из сл.). При гидролизе 15 мл 15 мл III и IV 3 мл конц. HCl получают, соответственно, I и  $n$ -нитроанилин, I и  $n$ -фенилендиамин. Приведены кривые зависимости поверхностного натяжения р-ра IV от конц-ии и кривая УФ-спектра IV. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 51275.

**61152. Изучение защиты азопротенинов. III. Синтез гаптен (2). L-гистидиновые производные фенилендиамин, холина, диалкиламиноэтанолов и DL-аланина. Окано, Кодзима, Фукагава (Okano Sadasuke, Kodjima Shoji, Fukagawa Yasuhiko), Якутаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 10, 1100–1104 (японск.; рез. англ.).**

Из  $N^\alpha$ - $n$ -нитробензилоксикарбонил-L-гистидина (I) получают  $N$ -( $N^\alpha$ - $n$ -нитробензилоксикарбонил-L-гистидин)- $(n\text{-м})$ -нитроанилины (II и III), O-L-гистидилхолин (IV), 2-диметиламиноэтиловый и 2-диэтиламиноэтиловый эфиры гистидина (V и VI). Образование IV–VI протекает через ангидрид I. При восстановлении II и III получают  $N$ -L-гистидил- $o$ -( $n\text{-м}$ )-фенилендиамин (VII и VIII), которые диазотируют и обрабатывают  $\beta$ -нафтолом, при этом сочетание идет лишь с  $m$ -изомером, а  $o$ -изомер образует азиновые производные. Из  $N$ -бензилоксика-



карбонил-L-гистидина (IX) получают N-L-гистидил-DL-аланин (X)-L-гистидилаланин (XI). К 1 г I добавляют 8 мл  $\text{SOCl}_2$ , оставляют на 1 час, продукт р-ции после удаления  $\text{SOCl}_2$  оставляют с р-ром 2,5 г о-нитроанилина в 10 мл диоксана на 12 час., выпавший осадок растворяют в воде и подщелачивают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Получают полу-гидрат II, выход 36%, т. пл. 167—168° (из 60%-ного водн. ацетона),  $[\alpha]_D^{20} + 4^\circ$  (с 1; 8%-ный водн. ацетон). Аналогично получают III, выход 43%, полу-гидрат, т. пл. 162—163°,  $[\alpha]_D^{20} - 62^\circ$  (с 1; 8%-ный ацетон). Так же (но при нагревании I с  $\text{SOCl}_2$  при 40° и продукт р-ции нагревают с хлоргидратом холина при 80°, 20 мин. в насыщ. HCl диоксане) получают IV, выход 88%, дихлоргидрат, т. пл. 230° (разл.; из сп.),  $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$  (с 2; вода),  $R_f 0,05$  (здесь и далее  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOH}$ -вода, 4:1:2); V, выход 0,6 г из 1,2 г I, трипикрат, т. пл. 125—128°,  $R_f 0,07$ ; VI, выход 0,5 г из 1 г I, трипикрат, т. пл. 142—145° (из водн. ацетона),  $R_f 0,26$ . Гидрируют 1 г II в 20 мл воды, 8,79 мл 1 н. HCl над 0,2 г Pd-черни, получают VII, полу-гидрат трихлоргидрата, т. пл. 208°,  $[\alpha]_D^{20} + 31^\circ$  (с 1; вода). Так же получают полу-гидрат трихлоргидрата VIII, т. пл. 269—271°,  $[\alpha]_D^{20} + 75^\circ$  (с 0,92; вода). К р-ру 1,5 г хлоргидрата метилового эфира L-гистидина в 12,4 мл  $\text{CHCl}_3$  с 1,7 мл триэтиламина добавляют 1,5 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOC}$  и 0,9 мл триэтиламина, оставляют на 30 мин. при 20°, упаривают в вакууме, экстрагируют 3 мл спирта и обрабатывают 0,6 мл  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Через 12 час. получают 0,8 г гидразида IX, т. пл. 171—173°,  $R_f 0,80$ . К р-ру этилового эфира аланина (из 0,36 г хлоргидрата выделяют 50%-ным  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) в 8 мл эфира добавляют р-р IX (0,6 г гидразида IX обрабатывают HCl,  $\text{NaNO}_2$ , подщелачивают  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) в 8 мл этилацетата и оставляют на 24 часа при 0°. Получают 0,55 г этилового эфира N-(N'-бензилоксикарбонил-L-гистидил)-DL-аланина, т. пл. 141—143°,  $R_f 0,89$ , 0,37 г последнего в 2 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  обрабатывают 30 мл 1 н. NaOH при 20° и добавляют 1 мл 1 н. HCl. Получают 0,34 г N-(N'-бензилоксикарбонил-L-гистидил)-DL-аланина, т. пл. 192,5° (разл.),  $R_f 0,82$ , 0,4 г которого в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  3 часа подвергают гидрогенолизу над 0,15 г Pd-черни. Получают 0,25 г дигидрата X, т. пл. 185,5—186° (из воды),  $R_f 0,39$ . Из 1 г DL-аланинола в 38 мл эфира и IX (из 3,2 г гидразида IX) в 38 мл этилацетата через 3 часа при 0° получают 3,4 г N-(N'-бензилоксикарбонил-L-гистидил)-DL-аланинола (XII),  $R_f 0,81$ , пикрат, т. пл. 175,5—176,5°. При гидрогенолизе XII (2,5 часа над Pd) образуется XI,  $R_f 0,57$ . Это же в-во получается при восстановлении X  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране (6,5 час. при 50°), пикрат, т. пл. 239°. Приведены результаты испытания действия IV—VI на изолированную кишку кролика в дозах 0,5—20 мг/л. V активен (тонус, движение) в дозах 1 мг/л. IV повышает тонус при 2 мг/л и подавляет в дозах 5—20 мг/л. Н. Швецов

61153. Изучение защиты азопротенинов. IV. Синтез гаптен (3). N-аминобензол-L-гистидины и N-аминобензоилгистаминами. Окано, Кодзима, Корэнага (Okano Sadasuke, Kojima Shoji, Korenaga Hiroto), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 10, 1105—1107 (японск.; рез. англ.)

Из гистидина (I) и гистамина (II) по Шоттен-Бауману получают N'-о-, -м- и -п-нитробензоилгистидины (III, IV и V) и N'-о-, -м- и -п-нитробензоилгистамины (VI, VII, VIII). VI получается лишь в толуоле и не образуется в эфире и спирте, в остальных случаях пригодны толуол,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и эфир. При гидрировании

III—VIII над Pd-чернью при повышенной т-ре и давлении получают N-о-, -м- и -п-аминобензоил-L-гистидины (IX, X, XI) и N-о-, -м- и -п-аминобензоилгистамины (XII, XIII, XIV). При восстановлении V и VIII Fe и Sn с конц. HCl при 80° и 50—60° также получают XI и XIV. К р-ру 1 г хлоргидрата I в 3 мл воды при 0° добавляют за 1 час 2 г о- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$  в 7 мл толуола и 10 мл 12%-ного NaOH, перемешивают 10 мин. и оставляют на несколько часов. Из водн. слоя после подкисления конц. HCl, отделения о- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , добавления  $\text{NH}_4\text{OH}$ , упаривания и прибавления  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 4—5 получают 1 г моногидрата III, т. пл. 99,5—101° (из сп.). Так же получают IV и V, выходы гидратов из 1 г хлоргидрата I 1 и 1,2 г, т. пл. 160° (разл.; из сп.) и 251—252° (из воды),  $[\alpha]_D^{20} - 43^\circ$  (с 1; 20%-ная HCl) и  $-50,2^\circ$  (с 1; 20%-ная HCl). Из 1 г дихлоргидрата II аналогично (но с 45 мл воды) получают VI, VII и VIII, выходы 1,3, 1,2 и 1,6 г, т. пл. 151—152°, —, 205—206°. Гидрируют 0,8 г III в 60 мл воды над 0,18 г Pd-черни. После упаривания получают 0,65 г гидрата IX, т. пл. 215°,  $[\alpha]_D^{20} - 43^\circ$  (с 1; 20%-ная HCl). Так же получены гидраты (приведены в-ва, т. пл. в °C,  $[\alpha]_D^{20}$  (с 1; 20%-ная HCl)) X, 195 (разл.),  $-63^\circ$ ; XI, 232,5—233,  $-32^\circ$ ; XII, 111—112, —; XIII, 149—150, —; XIV, 186,5, —, (все из воды). Приведены результаты хроматографирования на бумаге V, VIII, XI, XIV и продуктов азосотечения их диазосоединений с β-нафтолом, кривые УФ-спектров IX—XIV и кривые поверхностной активности XIII и XIV. Н. Ш. 61154. Изучение защиты азопротенинов. V. Синтез гаптен (4). Устойчивость 1-ацил и 1-арилсульфонилимидазольных производных. Окано, Нонака, Фукагава (Okano Sadasuke, Nonaka Yoshiko, Fukagawa Yasuhiko), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 10, 1108—1110 (японск.; рез. англ.)

Исследовалась устойчивость по отношению к гидролизу ацильных и арилсульфоновых остатков в положении 1 имидазольного цикла метилового эфира N'-бензоилгистидина (I) для того, чтобы найти группу, которая даст возможность получить азопротенины путем диазотирования аминогрупп ароматич. ядра аминобензоил-гистаминами или -гистидинами и сочетания с протеинами, а затем может быть удалена. Группы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ,  $n\text{-CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$  и  $n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$  отвечают этим требованиям, а  $\text{CH}_3\text{CO}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$  слишком лабильны. К 0,5 г I в 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют 0,25 мл триэтиламина, 0,21 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  и оставляют на 12 час. Получают 0,5 г метилового эфира N', N'-добензоилгистидина (II), т. пл. 108°. Аналогично получают метиловые эфиры N'-бензоил-N'-бензолсульфонилгистидина (III), т. пл. 148° (из 50%-ного сп.), N'-бензоил-N'-п-толуолсульфонилгистидина (IV), т. пл. 117° (из 40%-ного сп.), и полу-гидрат N'-бензоил-N'-п-ацетамидобензолсульфонилгистидина (V), т. пл. 158° (из 50%-ного сп.). Из N-(N-п-нитробензилоксикарбонил-L-гистидил)-п-нитроанилина также получают полу-гидрат N-(N'-п-нитробензилоксикарбонил-N'-бензолсульфо-L-гистидил)-п-нитроанилина, т. разл. 128°, который подвергают гидрогенолизу над Pd-чернью. Из 0,5 г I и 5 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  после 2 мин. кипячения получают 0,5 г метилового эфира N-бензоил-N-ацетилгистидина (VI), т. пл. 168°. При растворении в воде, в 10%-ных  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , HCl и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в 5%-ном  $\text{NaHCO}_3$  и 15%-ном NaOH II и VI положительная р-ция Паули появляется через 5—10 мин. В воде,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  (те же конц-ии) III, IV и V проявляют эту р-цию через 24—48 час., в NaOH соответственно через 1 час, 20 мин. и 48 час., в HCl через 1 час, 1 час и 24 часа. Н. Швецов

61155.  $\alpha$ -Алкилоксиминокислоты в азлактоновом синтезе. Шин, Хартунг ( $\alpha$ -Alkyloximino acids in azlactone reactions. Shen Lee M. C., Hartung Walter H.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 96—97 (англ.)

Описан синтез фенилаланилфенилаланилглицина (I) из  $\alpha$ -бензилоксимино- (II) или  $\alpha$ -метилоксимино- $\beta$ -фенилпропионилглицина (III) в три стадии: III  $\rightarrow$  2-(1-метилоксимино-2-фенилэтил)-4-бензальоксазолон (IV)  $\rightarrow$  N-( $\alpha$ -метилоксимино- $\beta$ -фенилпропионил)- $\alpha$ -аминоциннамойлглицин (V)  $\rightarrow$  I. Аналогично получают I из II. Нагревают 0,0095 моля  $C_6H_5COH$ , 0,013 моля III и 0,8 г  $CH_3COONa$  в 2,5 мл  $(CH_3CO)_2O$  и прибавляют 4 мл спирта. Выход IV 2 г, т. пл. 158—159° (из лигр. и ацетона). Аналогично получают 2-(1-бензальоксимино-2-фенилэтил)-4-бензальоксазолон (VI), т. пл. 155—156° (из лигр.). Р-р 0,01 моля глицина в 10 мл 1 н. NaOH вносят в суспензию 0,01 моля VI в 30 мл ацетона, перемешивают 30 мин., через ~12 час. фильтрат подкисляют и упаривают при  $t$ -ре ~20°, выход N-( $\alpha$ -бензилоксимино- $\beta$ -фенилпропионил)- $\alpha$ -аминоциннамойлглицина 3,5 г, т. пл. 144° (из водн. сп.). Аналогично получен V, выход 75%, т. пл. 156—157° (из водн. ацетона). 0,006 моля V и VI гидрируют (при 4 ат) в конц. р-ре  $NH_3$  над Pd/C (2 г угля и 200 мг  $PdCl_2$ ). Выход I из V 66%, из VI 62%, т. разл. 203—213° (из 50%-ного  $C_2H_5OH$ ).

А. Юркевич

61156. Расщепление синтетических поли- $\epsilon$ -аминокапроил- $\alpha$ -аминокислот трипсином. Эбата (Tryptic cleavage of synthetic poly- $\epsilon$ -aminocaproyl- $\alpha$ -amino acids. Ebata Mituo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 8, 934—935 (англ.)

Показано, что поли- $\epsilon$ -аминокапроил- $\alpha$ -аминокислоты (ПА), поли- $\epsilon$ -аминокапроил-DL-аланин (I), L-аланин, L-фенилаланин,  $\alpha$ -аминоизомасляная к-та, L-лейцин, глицин расщепляются кристаллич. трипсином (II). Для гидролиза необходимы относительно высокие концентрации II до 37 %/мл. Все ПА не расщепляются  $\alpha$ -химотрипсином и карбоксипептидазой. При действии II на I гидролизуется лишь 0,5 ПА. Образуются  $\alpha$ -аланин,  $\epsilon$ -аминокапроновая к-та и ПА, проходящая через мембрану при диализе (степень полимеризации 6), что указывает на стереоспецифичность II в этой р-ции.

А. Юркевич

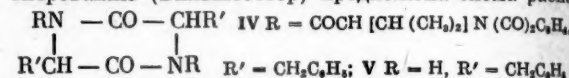
61157. Получение и исследование некоторых свойств N-моноаминоацетилзамещенных саркозиновых дикетопиперазинов. Поддубная Н. А., Лавренова Г. И., Ж. Общ. химии, 1958, 28, № 2, 404—410

Из хлорангидридов фталиламиноацетил- и саркозиновых дикетопиперазинов синтезированы их фталиламиноацетилные производные. Все полученные соединения медленно образуют биуретовые комплексы, при этом происходит расщепление дикетопиперазинового кольца и образование фталиилтрипептидов. Сняты УФ-спектры образующихся соединений. Из 0,005 моля хлорангидрида фталил-DL-валина и 0,003 моля саркозилглицинангидрида в 30 мл кислоты (кипение 4 часа) получили 65% N-фталил-DL-валилсаркозилглицинангидрид (I), т. пл. 187—188° (из бэл.). Аналогично получены N-фталилглицилсаркозил-DL-валинангидрид (II), т. пл. 184—185°, N-фталил-DL-норлейцил-саркозилфенилаланинангидрид, выход 20%, т. пл. 177°, и N,N'-дифталилглицилглицил-DL-валинангидрид, выход 58%, т. пл. 195° (из бэл.). Из I и соответственно II в цел. р-ре биуретового комплекса получили фталилглицил-DL-валилсаркозин (III) и фталилглицилглицилвалин (IV). Растворили 1,3 г хлорангидрида фталилглицина в 10 мл диоксана и добавили при охлаждении 1 г DL-валилсаркозина и 0,42 г  $MgO$  в 50 мл воды. Получили III, т. пл. 182° (из диоксана и петр. эф.). Из 1,1 г фталилглицилглицина в 5 мл диоксана, 0,12 мл  $N(C_2H_5)_3$  и 0,1 мл  $C_2H_5OCOSCl$  после прибавления 0,1 г валина в

1,5 мл диоксана и 0,4 мл 2 н. NaOH получили IV, т. пл. 270° (из сп. и петр. эф.).

61158. О моделях микроструктур белка. III. О структуре производных фенилаланинангидрида. Акимов Л. Н., Куранова И. П., Гаврилов Н. И., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 398—403

Описан синтез N-аминоацетилных производных фенилаланинангидрида (I): N,N'-дифталилглицил- (II) и N,N'-дифталилаланил- (III) фенилаланинангидридов. II был получен из 2,27 г I и 3,44 г фталилглицилхлорангидрида при нагревании в 70 мл безводн. кислоты 2 часа. После охлаждения и отделения от осадка коллоидный фильтрат сконцентрирован в вакууме и осажден петр. эфиром. Выход 3,6 г (80%). Т-ра плавления II 243—250°. Для подтверждения строения II был изучен аминокислотный состав. После 48-часового гидролиза II 20%-ной  $HCl$  на хроматограмме обнаружены гликоколь и фенилаланин. При действии на II гидразингидратом в  $CHCl_3$  выделен I. Под действием 4%-ного NaOH II распадается до фталилглицилфенилаланина, который был выделен. III был получен из 1,3 г I и 2,12 г фталилаланилхлорангидрида аналогично II. Выход 1,6 г (62%), т. пл. 197—205°. При исследовании аминокислотного состава III на хроматограмме обнаружены аланин и фенилаланин. При действии на III гидразингидратом выделен I. На основании данных по титрованию (Вильштеттер) предложена схема распада



под действием NaOH N,N'-дифталилвалилфенилаланингидрида (IV), синтезированного и описанного ранее авторами: IV  $\rightarrow$  (V) +  $\text{HOOCCH}_2\text{NCONHCH}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$  (VI); IV  $\rightarrow$  VI +  $\text{HOOCCH}_2\text{NCONHCH}(\text{CH}_3)_2\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ . Сообщения II см. РЖХим, 1958, 58391.

Л. Акимов

61159. 2-хлораденин и 2-хлорадеозин. Браун, Уэллки (2-chloroadenine and 2-chloroadenosine. Brown George Bosworth, Weliky Virginia S.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 125—126 (англ.)

2-хлораденин (I) получают нагреванием 1 г 2,6-дихлоргуанина (II) с 50 мл насыщ. при 0° метанольного р-ра  $NH_3$  (17 час., 100°). I растворяют в 1 н. NaOH (9 мл на 1 г II), фильтруют и подкисляют  $CH_3COOH$ ; выход I 77—96%. Для получения 2-хлор-9- $\beta$ -D-рибозуриаденина (III) 3 г I нагревают со 100 мл воды и добавляют последовательно 18,2 мл 1 н. NaOH, 3 г целита и р-р 5,6 г  $HgCl_2$  в 100 мл спирта. Желатинообразный осадок ртутной соли тотчас же отделяют и сушат над  $P_2O_5$ , выход 77—90%. Растертую соль конденсируют с 2,3,5-три-O-ацетил-D-рибозилхлоридом (из 4,5 г тетраацетилрибозуриаденина) и смесь кипятят 2 часа. Отщепление ацетильных групп проводят метанольным р-ром  $NH_3$ ; выход III 29%, т. пл. 147—149° (из воды). Приведены данные УФ-спектра. Е. Чаман

61160. Аналоги нуклеотидов. II. Фосфорные эфиры производных рибозы и глюкопиранозилпуринов. Парикх, Вулф, Бергер (Analoge of nucleotides. II. Phosphonate esters of ribose and glucopyranosyl purine derivatives. Parikh Jekishan R., Wolff Manfred E., Burger Alfred), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2778—2781 (англ.)

7-(2,3,4-три-O-ацетил-6-дезоксид-6-бром-D-глюкопиранозил)-теофиллин (I) вступает в присутствии триэтилфосфита (II) в р-цию Михаэлиса — Арбузова с образованием 7-(2,3,4-три-O-ацетил-6-дезоксид-6-диэтилфосфо- $\beta$ -D-глюкопиранозил)-теофиллина (III). Метил-2:3-изопропилиден-5-дезоксид-5-йод-D-рибозуриаденин (IV) при нагревании с II превращается в 5-(диэтилфосфо)-производное (V). Полученное при гидролизе V



с последующим ацетилизированием и обработкой HCl 1-хлорпропан-2-ола не реагирует с Ag-теофиллином (VI) или хлормеркур-6-хлорпурином. 2,3,5-три-О-бензоил-Д-рибофуранозилхлорид (VII) реагирует с VI с образованием 7-(2,3,5-три-О-бензоил-β-D-рибофуранозил)-теофиллина (VIII). 6-бензамидо-9-(2,3,4-три-О-ацетил-6-дезоксид-6-бром-β-D-глюкопиранозил)-пурин (IX) образуется из хлормеркур-6-бензамидопурина (X) и 2,3,4-три-О-ацетил-6-дезоксид-6-бром-α-D-глюкопиранозилбромид (XI); в качестве побочного продукта выделен 2,3,4-три-О-ацетил-6-дезоксид-6-бром-β-D-глюкопиранозилхлорид (XII). Амидная связь в IX очень лабильна: При нагревании IX со спирт. р-ром пиририновой к-ты образуется пикрат 6-амино-9-(2,3,4-три-О-ацетил-6-дезоксид-6-бром-β-D-глюкопиранозил)-пурин (XIII), который после обработки даукс-1 и последующем действии щелочи превращается в 6-амино-9-(6-дезоксид-6-бром-β-D-глюкопиранозил)-пурин (XIV). При нагревании IX с II образуется 6-бензамидо-9-(2,3,4-три-О-ацетил-6-дезоксид-6-диэтилфосфо-β-D-глюкопиранозил)-пурин (XV), в то время как с этилдиэтилфосфитом образуется соединение, не содержащее Р, и галлоид. 1-(7-теофиллинил)-3-йодпропанол-2 (XVI), а также его ацетат (XVII) не вступает в р-цию Михаэлиса — Арбузова. При конденсации аденина (XVIII) с 1-хлорпропан-2-олом-2,3 (XIX) образуется 1-(6-амино-Х-пуририл)-пропандиол-2,3 (XX) 0,01 моля I и 0,04 моля II нагревают 4,5 часа при 165°, упаривают в вакууме, растирают с эфиром; выход III 40%, т. пл. 167—168° (бзл.-изоктан),  $[\alpha]_D^{25} -10,40^\circ$  (с 1,942, хлф.). 7-(2,3,4-три-О-ацетил-6-дезоксид-6-йод-β-D-глюкопиранозил)-теофиллин получают при кипячении (24 часа) 1,35 г, 5 ммоль NaI и 0,2 г CuI в ацетоне, выход 1,5 г, т. пл. 197° (из абс. сп.). 31,6 ммоль X, 41,7 ммоль XI и 12 г целита в 500 мл ксилола кипятят 1 час, из фильтра выпадает IX, выход 24%, т. пл. 213—214° (из абс. сп.),  $[\alpha]_D^{25} -23,64^\circ$  (с 1,903; хлф.): пикрат IX, т. пл. 185—186° (из сп.). Фильтрат после выделения IX упаривают до 30 мл и добавлением петр. эфира выделяют XII, т. пл. 165,5—166,5° (из абс. сп.),  $[\alpha]_D^{25} +170,1^\circ$  (с 1,19; хлф.); пикрат XIII (т. пл. 231—232°, разл.) получают обработкой IX горячим спирт. р-ром пиририновой к-ты. Пикрат XIII растворяют в 50%-ном ацетоне, пропускают через даукс-1 (Cl-форма) и обработкой 10%-ным NH<sub>4</sub>OH, выделяют XIV, т. пл. 214—216°; пикрат XIV, т. пл. 204—205° (разл.; из сп.). XV получают аналогично III из 3,2 ммоль IX и 16 ммоль II, выход 45%, т. пл. 200—201° (из абс. сп.-эф.). 0,131 моля IV и 120 г II нагревают 10 час. при 160—170°, выход V 31%, т. кип. 128°/0,05 мм.,  $n_D^{20} 1,451$ ,  $[\alpha]_D^{20} -48,6^\circ$  (с 2,984; ацетон). Р-р 0,0154 моля V в 100 мл 0,05 н. HCl в водн. спирте (1:1) кипятят 3 часа, добавляют 3 мл пиридина, упаривают с добавлением бензола, растворяют в 100 мл абс. пиридина (0°), добавляют 40 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, через 24 часа разбавляют водой и экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, выход 1,2,3-три-О-ацетил-5-дезоксид-5-(диэтилфосфо)-Д-рибофуранозид 62%, т. кип. 165—168°/0,08 мм. Р-р 0,02 моля VII в 35 мл абс. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> добавляют к суспензии 0,0242 моля VI в 50 мл абс. ксилола, кипятят 3 часа, фильтруют и добавляют 500 мл петр. эфира; выход VIII 25%, т. пл. 75° (из изопропилового эф.),  $[\alpha]_D^{25} -22,1^\circ$  (с 3,63; ацетон). Р-р 0,45 моля n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>Cl в 200 мл абс. пиридина добавляют (6 час., 0°) к р-ру 0,45 моля 1-(7-теофиллинил)-пропандиола-2,3 в 300 мл абс. пиридина и 250 мл абс. Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl и перемешивают 90 мин. (0°), через ~12 час. обрабатывают водой, упаривают в вакууме с добавлением толуола, растворяют в 300 мл спирта и добавляют 100 мл воды. Выход 1-(7-теофиллинил)-2-оксипропил-3-п-толуолсульфоната (XXI) 45%, т. пл. 134—135° (из сп.). Из XXI нагреванием с NaI в ацетоне (100°, 2 часа) получают XVI, выход 73%, т. пл. 165—166° (из абс. сп.). XXI

ацетируют (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O в избытке абс. пиридина (0°), оставляют на 24 часа (30°), выход 1-(7-теофиллинил)-2-ацетоксипропил-3-п-толуолсульфоната (XXII) 75%, т. пл. 173—175° (из сп.). XVII получают из XXII и NaI в ацетоне, выход 54%, т. пл. 177—179° (из сп.). Р-р 0,01 моля 1-(7-теофиллинил)-пропандиола-2,3 и 0,01 моля (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CCl в 20 мл абс. пиридина кипятят 30 мин., разбавляют водой и выделяют 1-(7-теофиллинил)-2-окси-3-пропилтрифенилметилэфир (XXIII), т. пл. 174—176° (из сп.-пентана); 2-ацетат XXIII, т. пл. 169—171° (из C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 0,04 моля XVIII в 200 мл 0,2 н. NaOH кипятят 5 час. с 0,04 моля XIX, упаривают в вакууме, растворяют в кипящем CH<sub>3</sub>OH, фильтруют, добавляют эфир и превращают в дипикрат XX, т. пл. >300°. 1,3-бис-(7-теофиллинил)-пропанол-2 (42%, т. пл. 273—274°) получают при нагревании (130°, 4 часа) VI в диметилформамиде с эпибромгидрином. Если кипятят с ксилолом (24 часа), образуется (7-теофиллинилметил)-оксипан, т. пл. 160—162° (из лигроинов-сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 22498. З. Шабарова

61161. Синтез некоторых производных галактаровой (слизевой) кислоты. Батлер, Лоранс, Стейси (The synthesis of some galactaric (mucic) acid derivatives. Butler K., Lawrence D. R., Stacey M.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 740—743 (англ.)

Обычными методами синтезирован ряд ацетильных, кетальных и ацильных производных слизистой к-ты (I); приводятся выход в % и т. пл. в °C: диметилэфир (ДМЭ) I, 96, 196—198 (разл.; из CH<sub>3</sub>OH); 2:3; 3:5-ди-О-метиленислизевая к-та (II), 96 (моногидрат), 180—182 (безводн.; разл.; из воды); ДМЭ II, 50, 106—107 (из CH<sub>3</sub>OH); эфиры II: диэтиловый, 24, 68—69 (из абс. сп.); дифениловый, 43, 143—145 (из петр. эф.); диаллиловый 66, 63,5 (из CH<sub>3</sub>OH); дихлорангидрид II, 83, 70—72 (из петр. эф.); диамид II, 97, 215 (разл.; из воды); ДМЭ 2:4; 3:5-ди-О-изопропилиденслизевой к-ты (III), 31, 97—98 (из CH<sub>3</sub>OH). Полностью удалить ацетильные группы ДМЭ II удалось кипячением с 12 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (45 мин.); кетальные группы III полностью удаляются при нагревании (1 час) с 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или 80%-ной CH<sub>3</sub>COOH. Получены также дифениловый эфир 2,3,4,5-тетра-О-ацетил-I, 73%, т. пл. 168° (из бзл.), и ДМЭ 2,3,4,5-тетра-О-бензоил-I, 49,1%, 167—169° (из CH<sub>3</sub>OH). А. Краевский

61162. Частичное ацилирование физетолола и ω-окси-флорацетофенона. II. Мезилирование. Земплер, Мештер, Паллош (Partielle Acylierung des Fisetols und des ω-Oxyphloracetophenons. II. Mesylierung. Zemplén G., Mester L., Pallos L.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 13, № 1-2, 99—102 (нем.; русск., англ.)

Предложен метод мезилирования ω-ацетилфизетолола (I), ω-метоксифлорацетофенона (II) и 2,4-димезил-ω-ацетилфизетолола (III) и 2,4,6-тримезил-ω-метоксифлорацетофенона (IV) соответственно. Гидролиз III и IV приводит к 2,4-димезилфизетолу (V) и 2,4,6-тримезил-ω-оксифлорацетофенону (VI). К охлажд. до —5° р-ру 2 г I в 20 мл пиридина прибавляют 2,29 г CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl (VII), оставляют на 50 час. при 0° и выливают в 60 мл ледяной воды, получают III, выход 88,9%, т. пл. 111° (из сп.). Смесь 2 г III и 25 мл 20%-ной HCl кипятят (8—10 мин.) и оставляют на 12 час. (20°), получают V, выход 81,9%, т. пл. 92,5—93° (из сп.). Аналогично получают IV из 22 г II в 220 мл пиридина и 38,06 г VII, выход 85,6%, т. пл. 121,5—122° (из CH<sub>3</sub>COOH). Суспензию 1 г IV в 12 мл 54%-ной HBr нагревают (~100°, 30—40 мин.), выливают в 60 мл воды, получают VI, выход 41,3%, т. пл. 140° (из воды). Обработка 0,5 г ω-оксиацетофенона в 5 мл пиридина 1,261 г VII приводит к 2,4-ω-тримезил-6-оксифлорацетофенону, выход 0,453 г, т. пл. 143—144° (из воды + CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, 1:2). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 43315. Г. Воробьева

61163. Аналоги тироксина. Мелцер, Ластгартен, Фишман (Thyroxine analogs. Meltzer Robert I., Lustgarten David M., Fischman Alex), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1577—1581 (англ.)

3,5-дифод-4-(4'-оксибензоокси)-бензойная (Ie), 3,5-дифод-4-(4'-оксибензоокси)-фенилуксусная (Ib) и β-[3,5-дифод-4-(4'-оксибензоокси)-фенил]-пропионовая к-ты (Iv) синтезированы по схеме:  $4\text{-HO}\cdot 3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{R (IIa-v)} \rightarrow 4\text{-(4'-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O)}\cdot 3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{ (IIIa-v)} \rightarrow 4\text{-(4'-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O)}\cdot 3,5\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{R (IVa-v)} \rightarrow 4\text{-(4'-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O)}\cdot 3,5\text{-J}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{R (Va-v)} \rightarrow 4\text{-(4'-HOC}_6\text{H}_4\text{O)}\cdot 3,5\text{-J}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{R Ia-v}$ , где Ia R = COOH; Ib, IVb, Vb R = CH<sub>2</sub>COOH; Iв R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH; IIa—Va R = COOCH<sub>3</sub>; IIb, IIIb, R = CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>; IIв, IIIв, R = CH=C(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; IVв, Vв, R = CH<sub>2</sub>CH(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Смесь 1 моля малонового эфира, 1 моля *n*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO, 20 мл CH<sub>3</sub>COOH, 6 мл пиперидина и 250 мл сухого C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> кипятят при перемешивании, отделяя образующуюся воду, при охлаждении выпадает *n*-оксибензальмалоновый эфир (VI), выход 65%, т. пл. 91—93° (из бzl.). Смесь 1,2 моля 4-*n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COOH, 10 г красного P, 1 л CH<sub>3</sub>COOH и 500 мл 57%-ной HJ кипятят 1,5 часа, фильтруют, упаривают в вакууме, остаток этерифицируют спиртом в присутствии HCl; выход *n*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> 63%, т. кип. 155—157°/1,5 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5213. К 2 л конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> прибавляют постепенно при перемешивании (от —10 до —5°) 0,38 моля VI и через 10 мин. (—15°) 125 мл конц. HNO<sub>3</sub>, повышают т-ру до 2—5° и выливают на лед; выход IIв 73%, т. пл. 142—144° (из CH<sub>3</sub>CN). Аналогично получен Ib, выход 82%, т. пл. 72° (осажден петр. эф. из р-ра в бzl.). К 100 ммольм IIв в 90 мл сухого пиридина прибавляют при 80° 200 ммольм CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl, затем 350 ммольм *n*-метоксифенола (МФ), перемешивают 10 мин., выливают в 1,5 л воды, осадок растворяют в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, р-р промывают 4 н. HCl и упаривают; выход IIIв 90%, т. пл. 115,5—116,5° (из сп.). Аналогично из 8,5 ммольм IIb, 9,6 ммольм CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl и 25 ммольм МФ (кипение 5 мин.) получают IIIб, который без очистки кипятят 40 мин. с 75 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH + 35 мл 6 н. HCl, выход 3,5-динитро-4-(4'-метоксифенокси)-фенилуксусной к-ты (VII) 73%, т. пл. 187—189° (из водн. CH<sub>3</sub>COOH). Аналогично из IIб и 3-нитро-МФ получают этиловый эфир 3,5-динитро-4-(4'-метоксифенокси)-фенилуксусной к-ты (кипение 10 мин., экстракция CHCl<sub>3</sub>, кристаллизация нагреванием с 50%-ным CH<sub>3</sub>OH), выход 60%, т. пл. 149,5—150,5° (из *n*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); свободная к-та, т. пл. 172,5—173°. Аналогично получены IIIa (из IIa), т. пл. 131—132° (из сп.), и метиловый эфир 3,5-динитро-4-(4'-метоксифенокси)-бензойной к-ты (VIII), выход 82%, т. пл. 175—178° (из водн. CH<sub>3</sub>COOH). Восстановлением в CH<sub>3</sub>COOH на 10%-ном Pd/C из IIIa получают IVa, т. пл. 171—173° (из водн. ацетона), из VII получают IVb, выход 63%, т. пл. 177,5—178° (из CH<sub>3</sub>COOH); из IIIв образуется IVв, выход 75%, т. пл. 71,5—72,5; из VIII метиловый эфир 3,5-диамино-4-(3'-амино-4'-метоксифенокси)-бензойной к-ты (IX), выход 57%, т. пл. 185—186° (из CH<sub>3</sub>CN). К р-ру 28 ммольм IVв в 23 мл CH<sub>3</sub>COOH прибавляют при охлаждении 17,5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и полученную смесь приливают к р-ру 74 ммольм NaNO<sub>2</sub> в 38 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 75 мл CH<sub>3</sub>COOH, перемешивают 1 час при 0° и прибавляют при 20° к смеси 200 ммольм NaJ, 83 ммольм J<sub>2</sub>, 53 ммольм мочевины, 400 мл воды и 230 мл CHCl<sub>3</sub>, перемешивают 1 час и нагревают до 40°; экстракция CHCl<sub>3</sub> выделяют Vв, выход 63%, т. пл. 88,5—89,5° (из абс. сп.). Аналогично получают Va, выход 45%, т. пл. 152,5—154°, и Vб, выход 70%, т. пл. 163—165°. Р-р 18 ммольм Vв в 100 мл 57%-ной HJ и 200 мл CH<sub>3</sub>COOH кипятят 2 часа и упаривают до 125 мл, выпадает Iв, выход 75%, т. пл. 247—249° (в блоке), и 238—238,5° (в капилляре). Ана-

логично получены Ia, выход 80%, т. пл. 264,5—265,5°; и Ib, выход 90%, т. пл. 223,5—225° (из водн. CH<sub>3</sub>COOH). К нитрозилсульфату (из 113 ммольм NaNO<sub>2</sub> и 120 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) прибавляют при —10—0° р-р 9 ммольм IX в 60 мл CH<sub>3</sub>COOH, перемешивают 0,5 часа при 0°, прибавляют 45 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, через 0,5 часа (0°) обрабатывают р-ром NaJ и J<sub>2</sub>, как при получении Vв; выход метилового эфира 3,5-дифод-4(3'-йод-4-метоксифенокси)-бензойной к-ты 10%, т. пл. 192—193° (из CH<sub>3</sub>CN); не удалось деметилировать это в-во без одновременной потери йода. При восстановлении Va LiAlH<sub>4</sub> в эфире образуется 4-(4'-метоксифенокси)-бензиловый спирт, т. пл. 100—100,5° (из водн. сп.). Йодирование Ia—в приводит к смеси соответствующих 3,5,3'-трийод- и 3,5,3',5'-тетрайодированных).

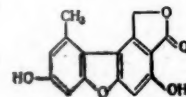
61164. О новом синтезе тимина. Гийо, Менцер (Sur une nouvelle synthèse de la thymine. Guyot Ariel, Mentzer Charles), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 3, 436—438 (франц.)

Тимин (5-метилурацил) (I) получен декарбоксилированием 5-метилоротовой к-ты (II), простой синтез которой разработан ранее (Mentzer, Billet, C. r. Acad. Sci., 1949, 228, 402). Карбоксизетилиденгидантоин под действием водн. КОН с выходом 72% перегруппировывается в II, т. пл. 327° (в блоке Макенна), λ макс 2800 Å. 400 мг II в 4 мл хинолина нагревают с 90 мг порошка Cu (238°, 1 час) и после отделения р-рители и непрореагировавшей II получают I, выход 40%, λ макс 2680 Å, R, 0,8 (вода-HCOOH-бутанол, 10:13:77, проявлено в УФ-свете). Аналогично при декарбоксилировании соответствующих 5-замещ. оротовых к-т получены 5-этилурацил (т. возг. 300°, λ макс, 2680 Å) и при нескольких иных условиях 1-фенилтимин (выход 71,5%, т. пл. 256°), 1-фенил-5-этилурацил (выход 66%, т. пл. 271°) и 1-фенил-5-бутилурацил, выход 71%, т. пл. 147°.

Э. Серебряков

61165. О структуре стрепсина. II. Сибата (On the structure of strepsilin. II. Shibata Shoji), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 5, 488—491 (англ.)

Изучением ИК-спектров подтверждено предложенное ранее строение (см. сообщение I, Acta Phytochim., 1944, 14, 177) стрепсина (I), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, выделенного



из *Cladonia strepsilis*, т. пл. 324°, и продукта его расщепления щелочью — 3,7-диокси-1-метилдibenзофуранкарбонвой-8 к-ты, т. пл. 308°. Желтое в-во, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, т. пл. 247°, образующееся при окислении диметилового эфира I, является ангидридом 3,7-диметокси-1-метилдibenзофурандикарбонвой-8,9 к-ты. Приведены данные ИК-спектров перечисленных в-в и ряда производных дibenзофуранкарбонвойных к-т и фталевого ангидрида.

Г. Воробьева

61166. Синтез микопиленовой кислоты. Миллин, Полгар (Synthesis of mycolipenic acid. Millin D. J., Polgar N.), J. Chem. Soc., 1958, May, 1902—1904 (англ.)

Исходным в-вом для синтеза микопиленовой к-ты, т. е. транс-(+)-2,4(1),6(1)-триметилтетракозен-2-овой-1 к-ты (I), являлся продукт окисления I — (+)-2(1),4(1)-диметилдокозановая к-та (II), синтезированная ранее (РЖХим, 1958, 8179). Из 970 мг II кипячением с LiAlH<sub>4</sub> в эфире (3 часа) получен (—)-2(1),4(1)-диметилдокозанол-1 (III), выход 0,7 г очищенный хроматографированием на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из петр. эфира (вымывание петр. эф.-бzl., 1:1), т. пл. 43—45° (из петр. эф.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —8° (с 4; эф.). К р-ру 620 мг III в 3,5 мл пири-



шина прибавляют 0,5 г  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  ( $0^\circ$ ), через несколько дней выделяют  $n$ -толуолсульфонат III,  $[\alpha]_D^{16} +1,8^\circ$  (с 3,8; эф.), который кипячением с 360 мг KI в 5 мл ацетона (13 час.) превращают в йодид, выход (неочищ.) 720 мг,  $[\alpha]_D^{17} +3,3^\circ$  (с 5,4; эф.), последний кипятят (14 час.) с р-ром 80 мг Na и 1,25 г этилового эфира метилмалоновой к-ты в 5 мл спирта. Продукт р-ции омыляют кипячением (7 час.) с водно-спирт. р-ром KOH, свободную к-ту декарбоксилируют ( $160^\circ$ — $175^\circ$ , 2,25 часа), остаток этерифицируют  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ; после хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из петр. эфира (вымытием петр. эф. и петр. эф.-бzl., 9:1) выделяют 330 мг смеси 2(L)- и 2(D)-диастероизомеров метилового эфира с  $[\alpha]_D^{20} +6,1$ ,  $+1,1$  и  $-1,02^\circ$  (с 5—10; хлф.), из которой кипячением с 20 мл 10%-ного водно-спирт. (3:7) р-ра KOH (2 часа) получают 480 мг 2(DL), 4(L), 6 (L)-триметилтетракозановой к-ты. Ее нагревают ( $80$ — $85^\circ$ , 10 час.) с  $\text{Br}_2 + \text{P}$ , добавляют 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , кипятят (2,5 часа), извлеченный эфиром неочищ. бромэфир кипятят 19 час. с 8 мл пиридина; хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяют метиловый эфир (МЭ) I,  $[\alpha]_D^{20} +16,4$  (с 4,5; хлф.),  $n_D^{16} 1,4632$ ,  $\lambda_{\text{макс}}$  2170 Å ( $\epsilon$  13,600). Из него гидролизом 5%-ным KOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают I, т. пл.  $28^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} +19,3$  (с 3; хлф.); соль I с хинином, т. пл.  $87$ — $88^\circ$  (испр., из ацетона,  $-8^\circ$ ). Улучшена методика выделения I. Полученная Кэсоном (РЖХим, 1957, 71805) «С<sub>27</sub>-фтиеновая к-та», по-видимому, идентична с I. Приведены данные УФ-спектров I и МЭ I и ИК-спектра МЭ I.

В. Шибнев  
61167. Строение и синтез ферониалактона. Говиндачари, Нарасимхан, Тхьягараджан (Struktur und Synthese des Feronialactons. Govindachari T. R., Narasimhan N. S., Thyagarajan B. S.), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 34—36 (нем.)

Из 7 кг сухой коры корней *Feronia elephantum* (Rutaceae) петр. эфиром извлечено 30 г ферониалактона  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (I), т. пл.  $68$ — $69^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При гидролировании в спирте с  $\text{PtO}_2$  (3,5 ат) образуются умбеллиферон (II) и тетрагидро-I, т. кип.  $220^\circ/2$  мм. Гидролизом и озонолизом установлено, что I является терпеноидным эфиром II и, по-видимому, идентичен с ауратеком. При синтезе из 3,78 г Na-производного II и 4,4 г геранилбромид (в толуоле, кипячение 6 час.) выход I 0,3 г. Приведены данные ИК-спектра I.

С. Давыдова

61168. Сверциамарин. Кубота, Томига (Swertiamarin. Kubota Takashi, Tomita Yutaka), Chemistry and Industry. 1958, № 8, 229—230 (англ.)

Из *Swertia japonica* Makino извлечением  $\text{CH}_3\text{OH}$  с последующим осаждением примесей  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , экстракцией фильтрата этилацетатом и хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получен аморфный горький гликозид — сверциамарин  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$  (I), т. пл.  $103$ — $104^\circ$ , после кристаллизации (из сп.-хлф.-эф.) т. пл.  $110$ — $112^\circ$ . При гидролизе эмульсией из I образуется эритроцентаурин, выход  $\sim 1\%$ , т. пл.  $141^\circ$  (ср. Kariyone T., Matsushima Y., J. Pharm. Soc. Japan, 1927, 47, 25). Ацетат I, выход  $\sim 70\%$ , т. пл.  $190$ — $191^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -100,3^\circ$  (хлф.). I не идентичен с генциопикрином (ср. РЖХим, 1956, 43337). Приведены данные УФ-спектра ацетата I.

Е. Алексеева

61169. О дубильных веществах коры ели. VI. Строение питеатаннола. Грасман, Эндрес, Паукнер (Über die Gerbstoffe der Fichtenrinde. VI. Die Konstitution des Piceatannols. Grassmann Wolfgang, Endres Horst, Pauckner Wilhelm), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 134—140 (нем.)

Аглюкон М (I), составная часть «глюкозида Е» (II) (РЖХим, 1957, 44728) из луба ели, представляет собой 2,5,6,3',4'-пентаоксис-3:4-тетраметиленстильбен; он

назван питеатаннолом. Один остаток глюкозы расположен у  $\text{C}_{(3)}$ , второй замещает атом водорода у одного из гидроксильных тетрагидронафталинового ядра. Дубильное действие II мало, I значительно. Вероятно, в технич. экстрактах дубильное действие связано с присутствием не простых в-в, но продуктов более высокого мол. веса, в которые они легко переходят. Вместе с «аглюконом Л» I составляет  $1/4$  всех дубильных в-в (ДВ), которых в лубе ели содержится  $\sim 17\%$ ; большая часть ДВ не катехины, а новый класс соединений, у которых общее с катехинами — наличие пирокатехинового ядра и способность при нагревании с к-тами и при действии дегидрирующих ферментов переходить в высокомолекулярные нерастворимые продукты конденсации, имеющие темную окраску (флорафен). Возможно, что ошибочно относится и ДВ коры некоторых других растений (мимоза, квебрахо) к группе катехинов. Р-р 500 мг I в 50 мл воды смешивают с 150 мл 1%-ного р-ра 2,4-динитрофторбензола в спирте, подщелачивают  $\text{NaHCO}_3$ , перемешивают 3 часа, осадок промывают разб. спиртом, сушат над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Очищают продукт прибавлением воды в кипящий р-р в-ва в ацетоне до постоянного помутнения, выход тетракис-(2,4-динитрофенил)-питеатаннола 90%, обесцвечивает  $\text{KMnO}_4$  на холоду. К р-ру 1 г I в 20 мл пиридина прибавляют 4 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , через 3 часа при  $20^\circ$  и 15 мин. при  $80^\circ$  упаривают в вакууме, выход пентаацетилпитеатаннола 77,8%, т. пл.  $124^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); его р-р в тетрагидрофуране (1 г в 50 мл) дает неидентифицированные кристаллич. продукты окисления  $\text{KMnO}_4$ ; после отделения гидрата  $\text{MnO}_2$  и р-ру прибавляют 30 мл 0,1 н. NaOH и через 30 мин. ( $80^\circ$ ) в токе  $\text{N}_2$  красно-коричневый р-р подкисляют 40 мл 0,1 н. HCl, выпаривают в вакууме до 50 мл и извлекают эфиром; выход экстракта (масло) (III) 74% от веса взятого I. Из водн. р-ра извлекают этилацетатом 96 мг продуктов деацетилирования. III (в 5 мл 50%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) разделяют на колонке с перлоном, вымывая водой, смесями воды и  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1), (2:3) и (1:4),  $\text{CH}_3\text{OH}$  и ацетоном (все р-риты обработаны  $\text{N}_2$  со следами  $\text{SO}_2$ ). Получают фракции: 1) аморфный фенол  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (IV), выход 22% (на I),  $R_f$  0,62 в 2%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (V) и 0,87 в  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{CH}_3\text{COOH}$ -вода, 4:5:1 (VI); 2) протокатеховая к-та, выход 43% (91% от теории); 3) 1,3,4-триоксис-5,6,7,8-тетрагидронафтойная-2 к-та (VII), выход 8,5%, т. пл.  $204$ — $205^\circ$ ,  $R_f$  0,32 в V и 0,95 в VI. VII декарбоксилируется полностью в водн. р-ре до IV при нагревании до  $50^\circ$  за 2 часа (при хроматографич. испытании) и за 1 час (при азосочетании с прочной синей солью RR купелируется только IV). Кипячение (3 часа) VII, IV и I с  $\text{HNO}_3$  ( $d$  1,42) приводит к адипиновой к-те, выход 43—46%. 50 мг I в 2 мл 25%-ного спирта с 2 мл 15%-ной HCl при  $80^\circ$  за 3 часа образуют 46 мг конденсата, нерастворимого в воде и обычных органич. р-рителях. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 21564.

В. Зеленкова

61170. О дубильных веществах еловой коры. VII. Строение «аглюкона Л». Эндрес, Грасман, Матес (Über die Gerbstoffe der Fichtenrinde. VII. Die Konstitution des Aglucons L. Endres Horst, Grassmann Wolfgang, Mathes Heinz), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 141—143 (нем.)

«Аглюкон Л» (I) (см. пред. реф.) из луба ели, сопроверяющий питеатаннол (II) и выделенный с помощью хроматографии на полиамидной колонке, является дигидропитеатаннолом. Получают следующие аморфные производные I: тетракис-(2,4-динитрофенил)-дигидропитеатаннол, тетракис-(3,5-динитробензил)-дигидропитеатаннол, из I в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  с 3,5-( $\text{NO}_2$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3\text{COCl}$  выделяют  $\text{CH}_3\text{OH}$  из р-ра в горячем диоксане; пентакис-( $n$ -бромбензил)-дигидропите-

атаннол из I с  $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COCl}$ . II (200 мг) в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (40 мл) в присутствии Pd/C гидрируют до I, выход 82%, т. пл. 230—232° (из разб.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $R_f$  0,79 (в  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{CH}_3\text{COOH}$ -вода, 4:1:5),  $\lambda_{\text{макс}}$  смещается при гидрировании с 325 по 290 м $\mu$  (приведены УФ-спектры I и II в спирте).

В. Зеленкова

61171 К. Химия стероидов. Шоппи (Chemistry of the steroids. Shoppee Charles William. London, Butterworths Scient. Publs, 1958, vii, 314 pp., ill., 50 sh.) (англ.)

61172 К. Введение в химию белков. Фокс, Фостер (Introduction to protein chemistry. Fox Sid-

ney Walter, Foster Joseph Franklin. New York, Wiley; London, Chapman and Hall, 1957, viii, 459 pp., ill., 76 sh.) (англ.)

См. также: Углеводы и родств. соед. 61960; 22828Бх, 22844Бх, 23209Бх, 23357Бх. Терпены 62099, 62406Бх, 23470Бх. Стероиды 62007—62009; 22857Бх, 23056Бх, 23129Бх. Алкалоиды 61978, 62002; 22835Бх, 23427Бх, 23457Бх, 23458Бх, 23461—23462Бх, 23468Бх. Витамины 62774; 23054Бх, 23056Бх, 23060Бх. Антибиотики 62016Бх, 23171Бх, 23250—23260. Аминокислоты и белки 5983Бх, 61892, 61973, 62011, 62012, 62014; 22925Бх, 22947Бх, 22966Бх, 22973Бх. Другие природн. в-ва 23472Бх, 23475Бх, 23477Бх, 23492Бх.

Реферат

ХИМ

Ред

61173. Сленности polskie Mirosi (польск.)  
61174. Х Видот Vidotti 323—324  
61175. Х cal engine and Pro  
61176. В плана 19 промышленности (Erfüllung weitere 1958 bis 10, № 3.  
61177. Х ности. Industry. 59, № 3—  
61178. Н рудного зап. Мос Обзор н рудного м  
61179. С ряда в с диактин Скелл tanks by Miller 55, № 46

ПРО

Ред

61180. Г Гросс Oppen L. M., S 1958, 50, Обзор. Б

17 Химия,



# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

Рефераты 61173—61820

№ 18

25 сентября 1958 г.

## III

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 1)

#### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы В. И. Елинек, Н. А. Ширяева

61173. Современная польская химическая промышленность. Ковалевский (Bogate w fakty «dziś» polskiego przemysłu chemicznego. Kowalewski Mirosław), Przegl. techn., 1958, 79, № 6, 201—204 (польск.)
61174. Химическая промышленность Италии в 1957 г. Видотто (L'industria chimica italiana nel 1957. Vidotto Leo), Chimica e industria, 1958, 40, № 4, 323—324 (итал.)
61175. Химическая техника в Канаде. Ло (Chemical engineering in Canada. Law C. Arthur), Chem. and Process Engng, 1958, 39, № 4, 132—135 (англ.)
61176. Выполнение ГДР народнохозяйственного плана 1957 года и дальнейшее развитие химической промышленности ГДР в 1958—1960 гг. Цан (Erfüllung des Volkswirtschaftsplanes 1957 und die weitere Entwicklung der chemischen Industrie von 1958 bis 1960. Zahn Erich), Chem. Techn., 1958, 10, № 3, 129—130 (нем.)
61177. Химия в электротехнической промышленности. Брисси (Chemistry in the electrical industry. Brissey R. M.), Gen. Electr. Rev., 1956, 59, № 3—4, 18—21 (англ.)
61178. Научные основы промышленной переработки рудного минерального сырья. Бесков С. Д., Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 1с, 99, 203—214  
Обзор некоторых схем переработки рудного и нерудного минер. сырья. Н. Ширяева
61179. Снижение величины электростатического заряда в складских резервуарах при применении радиоактивных материалов. Конради, Миллер, Скелли (Reducing static electricity inside storage tanks by use of radioactive material. Conradi J. J., Miller J. R., Skelly J. J.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 46, 197, 198, 203 (англ.)

#### ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов,  
В. Г. Фастовский

61180. Гидродинамика. Оппенгейм, Колдрен, Гроссман, Стерлинг (Fluid dynamics. Oppenheim A. K., Coldren C. L., Grossman L. M., Sternling C. V.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 525—542 (англ.)  
Обзор. Библ. 337 назв. Г. Фонарева

61181. Размеры капель, образующихся на конце сопла. Уэяма (Ueyama Koretsune), Kagaku kogaku, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 12, 766—774 (японск.; рез. англ.)

Исследовалось влияние физ. свойств жидкости (Ж) и условий ее течения на размер капель, образующихся при вытекании Ж из сопла с острой выходной кромкой в сосуд, заполненный газом или другой Ж, с которой вытекающая Ж не смешивается. В экспериментах основными переменными были плотность и вязкость обеих фаз, поверхностное натяжение, форма и диаметр сопла, скорость Ж в сопле. В результате обработки опытных данных получены эмпирич. ур-ния для определения размера капель. Приведены также условия, при которых эти ур-ния справедливы.

Б. Сумм

61182. Сравнительная оценка оросителей для насадных башен. Каретников Ю. П., Тарасова В. Н., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957 (1958), вып. 5, 309—318

Произведена сравнительная оценка 11 различных типов оросителей для башен и колонн с насадкой. Установлено, что по основным показателям разбрызгивающие оросители хуже струйчатых. Наилучшим из числа рассмотренных является вращающийся струйчатый ороситель реактивного действия.

Ю. Петровский

61183. Течение жидкостей. Уэйнтрауб (Flow of fluids. Weintraub Murray), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 447—452 (англ.)

Обзор. Библ. 198 назв.

Г. Фонарева

61184. Критическая и максимальная скорости в процессе псевдооживления. Пинчбек, Поппер (Critical and terminal velocities in fluidization. Pinchbeck P. H., Popper F.), Chem. Engng Sci., 1956, 6, № 2, 57—64 (англ.; рез. франц.)

Определены крит. и максим. скорости в процессе псевдооживления сферич. и несферич. частиц в потоке азота. Отношение обеих скоростей или соответствующих чисел Рейнольдса выражены в виде функции от критерия псевдооживления:  $\mu^2 g (q_s - q_0) q_0 d^3]^{-1}$ , где  $\mu$  — вязкость, кг/м сек;  $g$  — ускорение силы тяжести, м/сек<sup>2</sup>;  $q_s$  — плотность твердых частиц, кг/м<sup>3</sup>;  $q_0$  — плотность псевдооживляющей среды, кг/м<sup>3</sup>;  $d$  — диаметр частиц, м. В. Жужиков

61185. Приближенные закономерности гидравлики взвешенного слоя и стесненного падения. Горюшко В. Д., Розенбаум Р. Б., Тодес О. М., Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ, 1958, № 1, 125—131

При осаждении большого числа одинаковых зерен или при псевдооживлении такой системы восходящим потоком жидкости или газа скорость стесненного падения или скорость псевдооживляющего потока определяются не только критерием Архимеда, но и объемной долей обеих фаз:  $Re = f(Ar, \varepsilon)$ , где  $\varepsilon$  — доля свободного объема между зернами (пористость слоя). Для определения  $Re$  с учетом пористости слоя предлагается ур-ние:  $Re = Ar \varepsilon^{4.75} / (18 + 0.6 \sqrt{Ar \varepsilon^{4.75}})$ . Для определения пористости слоя, достигаемой при данной скорости потока, предлагается ур-ние:  $\varepsilon = [(18 Re + 0.36 Re^2) / Ar]^{0.21}$ . Отмечается, что выведенные ур-ния носят приближенный характер и не учитывают влияние ряда искажающих факторов, напр., распределения зерен по размерам и форме. С. Крашенинников

61186. К вопросу перехода ламинарного движения в турбулентное. Кудряшов Л. И., Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1957, вып. 7, 15—23

Проведено приближенное исследование процесса возникновения пульсаций в установившемся ламинарном потоке жидкости с точки зрения применимости решения Стокса к реальным сжимаемым жидкостям. Установлено, что давление в каждом нормальном сечении трубы непостоянно. Оно имеет максим. значение у стенки трубы и миним. на ее оси. Наличие падения давления в плоскости сечения непременно приводит к появлению перемещений, нормальных к главному движению. Следовательно, условие, принимаемое при решении Стокса, при движении реальной сжимаемой жидкости не выполняется. Таким образом, проблема неустойчивости ламинарного движения и связанная с ней задача о переходе ламинарного движения в турбулентное сводится к вопросу о пределах применимости решения Стокса к реальным сжимаемым средам. В условиях неизотермич. движения отклонения от условий задачи Стокса проявляются в большей мере, что объясняется, в первую очередь, изменением плотности за счет разности т-р между потоком и стенкой, приводящей к появлению вторичного движения, нормального к основному.

С. Крашенинников

61187. Возможность применения условий однородного винтового движения к исследованию неизотермического движения газа при ламинарном режиме в горизонтальных трубах кругового сечения. Кудряшов Л. И., Девяткин Б. А., Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1957, вып. 7, 61—73

Выведено ур-ние для расчета коэф. сопротивления  $\zeta_t$  при ламинарном неизотермич. движении газа в горизонтальных круглых трубах, по которому  $\zeta_t = 79/Re$ . Сравнение  $\zeta_t$  и  $\zeta$ , рассчитываемого из соотношения  $\zeta = 64/Re$ , показывает, что сопротивление горизонтальных круглых труб за счет неизотермичности несколько возрастает. Отмечается, что расчетные и опытные данные дают между собой достаточно близкое совпадение. На основании решения задачи о неизотермич. движении газа рассмотрен теплообмен при ламинарном движении газа в горизонтальных круглых трубах. С. Крашенинников

61188. Исследование коэффициента восстановления температуры при движении сжимаемого газа в круглой трубе. Петухов Б. С., Сукомел А. С., Мухин В. А., Изв. высш. учебн. заведений. Энергетика, 1958, № 2, 51—57

Произведено эксперим. определение коэф. восстановления ( $r$ ) т-ры при турбулентном движении воздуха в круглой трубе внутренним диам. 16 мм и длиной 450 мм. Трубка выполнена из органич. стекла и снабжена 24 отверстиями диам. 0,25 мм для измере-

ния статич. давления и 11 кольцевыми выточками на внешней поверхности для уменьшения осевых потоков тепла в стенке; в эти же выточки заложены 11 термпар для измерения адиабатич. т-ры стенки. Трубка помещена в вакуумную камеру, внутренняя поверхность которой никелирована, а наружная изолирована: таким способом сведен к минимуму теплообмен между поверхностью трубки и окружающей средой. Опытами охвачены значения  $M = 0,6 \div 2,92$  и  $Re_x = (0,26 \div 1) \cdot 10^6$ . Подтверждено, что  $r$  не зависит от  $M$  и  $Re_x$  и соответственно равны: для дозвуковой области  $r = 0,893 \pm 0,005$ ; для сверхзвуковой области  $r = 0,881 \pm 0,005$ . Полученные значения удовлетворительно совпадают с вычисленными по ур-нию  $r = Pr^{0.4}$ , выведенному для продольно обтекаемой пластинки при турбулентном пограничном слое.

Ю. Петровский

61189. Турбулентное течение суспензий в трубопроводах. Мод, Уитмор (The turbulent flow of suspensions in tubes. Maude A. D., Whitmore R. L.), Fluid Handling, 1958, № 97, 41—42, 45 (англ.)

Исследована зависимость коэф. трения от  $Re$  при турбулентном течении воды, суспензий мелкоизмельченного (размер частиц 20—40 м) наждачного порошка по вертикальным трубопроводам небольшого диаметра при различных кон-циях и скоростях потока. Установлено, что ур-ние Кармана — Прандтля, выведенное для гладких труб, дает хорошее соответствие с опытными данными, полученными для чистой воды. Установлено также, что для суспензий это ур-ние дает завышенные значения падения давления при малых  $Re$  и заниженные значения — при больших  $Re$ .

Б. Сум

61190. Коагуляция промышленных аэрозолей ультразвуком. Буше (La coagulation des aérosols industriels par ultra-sons. Boucher R.-M.-G.), Génie chim., 1957, 78, № 1, 14—28 (франц.; рез. англ. исп.)

Описаны газоочистительные установки с использованием предварительной ультразвуковой коагуляции (УЗК) взвешенных в газе частиц и последующий центробежным осаждением укрупненных агрегатов частиц. Указываются методы подбора основных параметров процесса УЗК: частоты, интенсивности и продолжительности действия ультразвуковых колебаний, оптимальной кон-ции аэрозоля на входе газа, т-ры газа. Перечисляются преимущества газоочистительных установок с УЗК и области их применения: улавливание технологич. сажи, частиц сернистого натрия при сжигании черных щелоков в произ-ве крафт-целлюлозы, частиц окиси цинка; очистка доменного газа. Дана схема опытной установки УЗК производительностью 500 м<sup>3</sup>/час для очистки дымовых газов карбидной печи при 120°, запыленности на входе 0,25—2,8 г/м<sup>3</sup> и дисперсности пыли 15—30 м. Частота звука 7,5—26 кгц, интенсивность звука 142 дб, расход энергии 3,9 кат-ч на 1000 м<sup>3</sup> газа. Степень очистки газов 92%. Начало см. РЖХим, 1958, 25359.

Ю. Скорецкий

61191. О комбинированных типах сепарационного оборудования. Ииноя (Iinoya Koichi), Kagaku kōgaku, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 11, 728—732 (японск.; рез. англ.)

Исследованы 4 основных типа соединения элементов пылеулавливающих циклонных установок (ЦУ): 1) с разветвлением газа на выходе из ЦУ; 2) с разветвлением газа на входе в ЦУ («мультициклоны»); 3) параллельно-последовательное соединение элементов ЦУ; 4) рециркуляционная система ЦУ. Даны ур-ния для расчета общей эффективности ЦУ и эффективности ее элементов, а также зависимости

эффективности газа, диам. кон-ции пы. характерист. ной стоимо

61192. Ф. Н. К.), 125—131 Обзор. Б.

61193. Це. Flood 50, № 3, Обзор. Б.

61194. Це. separation 1957, 12, На основ

расчета и =  $KD^2W^2$  частицы, диаметр ч

ния бараба  $d_m$  — плотн

вращения  $\nu_{\text{раз}}$ . При

кация осн применяем классифи

живания т ны технол

менение I раститель произ-ва

61195. С. Hengy Part 2, Обзор. I

61196. С. (Naka (Japan) англ.)

Предло жать в в

жидкости объем п энергии

перемеш в воде  $h_w$  растворе

следующ  $1/TTU =$  диаметр

об/мин; Для обы нияются мешиван

ном пер

61197. ванин. пастн. Нага коуа Engng рез. а № 1, 4 Выве

потребл минари



эффективности от общего и ответвленного объемов газа, диаметра и числа отдельных элементов ЦУ, концентрации пыли в газе на входе. Приведено сравнение характеристик и эффективности, а также относительной стоимости изготовления ЦУ различных типов.

Ю. Скорецкий

61192. Фильтрация. Сатл (Filtration. Suttle H. K.), Chem. and Process Engng, 1958, 39, № 4, 125—131 (англ.)

Обзор. Библ. 62 назв.

Г. Фонарева

61193. Центрифугирование. Флад (Centrifugation. Flood J. E., Jr), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 428—429 (англ.)

Обзор. Библ. 21 назв.

Г. Фонарева

61194. Центробежная сепарация. Вуд (Centrifugal separation. Wood R. A.), S. Afric. Industr. Chemist, 1957, 12, № 1, 6—17 (англ.)

На основе закона Стокса выведено уравнение для расчета и конструирования центрифуг (Ц):  $V_s = \frac{K D^2 W^2 (d_p - d_m)/n}{n}$ , где  $V_s$  — скорость осаждения частицы, см/сек;  $K$  — коэф. формы частицы;  $D$  — диаметр частицы, см;  $W$  — угловая скорость вращения барабана Ц, радиан;  $d_p$  — плотность частицы, г/см<sup>3</sup>;  $d_m$  — плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $n$  — расстояние от оси вращения до частицы, см;  $n$  — вязкость жидкости, пуаз. Приведены характеристики и общая классификация основных типов промышленных центрифуг, применяемых для разделения и осветления жидкостей, классификация взвешенных твердых частиц, обезвоживания кристаллов и шламов, сгущения пульпы. Даны технологич. схемы и описано промышленное применение Ц для щелочной очистки, промывки и сушки растительного масла, непрерывного произ-ва мыла, произ-ва казеина.

Ю. Скорецкий

61195. Смешение. Раптон (Mixing. Rushton I., Henry), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 478—480 (англ.)

Обзор. Библ. 39 назв.

Г. Фонарева

61196. Способы расчета мешалок. Накадзима (Nakajima S.), Karakuu kogaaku, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 2, 96—100 (японск.; рез. англ.)

Предложено эффективность перемешивания выражать в виде зависимости ее от  $Q/V$  и  $P/V$  ( $Q$  — кол-во жидкости, перекачиваемой мешалкой, в м<sup>3</sup>/мин;  $V$  — объем перемешиваемой жидкости в м<sup>3</sup>;  $P$  — расход энергии при перемешивании в л. с.). Эффективность перемешивания определялась по коэф. теплоотдачи к воде  $h_w$  и по времени единицы переноса массы при растворении бензойной к-ты в воде. Были получены следующие уравнения:  $h_w = 4200 (Q/V)^{1/4} (P/V)^{1/6}$  и  $1/TTU = 0,005 (Q/V)^{0,24} (P/V)^{0,11}$ , где  $Q = 0,5nd^3$ ,  $d$  — диаметр мешалки, м;  $n$  — скорость вращения мешалки, об/мин;  $TTU$  — время единицы переноса массы, мин. Для обычных аппаратов с мешалками  $Q/V$  и  $P/V$  изменяются в следующих пределах: при умеренном перемешивании  $Q/V = 3—5$ ,  $P/V = 0,2—1$ ; при интенсивном перемешивании  $Q/V = 5—10$ ,  $P/V = 1—3$ .

М. Панфилов

61197. Исследование расхода энергии при перемешивании. Часть III. Эмпирические уравнения для лопастных мешалок в сосудах цилиндрической формы. Нагата, Йокояма, Маэда (Nagata S., Yokoyama T., Maeda H.), Karakuu kogaaku, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 11, 582—592 (японск.; рез. англ.); Mem. Fac. Engng, Kyoto Univ., 1956, 18, № 1, 13—29 (англ.)

Выведены уравнения для определения мощности, потребляемой плоскостопными мешалками, для ламинарного, переходного и турбулентного режимов перемешивания как при наличии отражательных пере-

городок, так и без них. Часть II см. РЖХим, 1958, 14748.

М. Панфилов

61198. О числе оборотов мешалки при размешивании взвесей. Павлушенко И. С., Костин Н. М., Матвеев С. Ф., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8, 1160—1169

В дополнение к предыдущей работе (РЖХим, 1958, 21686) определяющим числом оборотов мешалки  $n_0$  при перемешивании взвесей предложено называть число оборотов  $n$ , при котором относительная концентрация твердых частиц (ТЧ) во всем объеме, или по крайней мере в верхнем слое жидкости (Ж), достигает 100%. Методом анализа размерностей получено критериальное уравнение для  $n_0$ . В результате эксперим. исследования перемешивания пропеллерными мешалками в гладкостенных сосудах установлено, что графики зависимости изменения относительной концентрации от  $n$  можно разделить на три типа: I — характеризующие неинтенсивное перемешивание, II — характеризующие интенсивное перемешивание при равномерном распределении ТЧ в перемешиваемой Ж и III — характеризующие интенсивное перемешивание с наличием явления перемещения ТЧ в верхние слои Ж при  $n > n_0$ . Установлено, что увеличение концентрации ТЧ до  $TЧ/J = 1/5$  вызывает повышение  $n_0$ . При дальнейшем увеличении  $TЧ/J$   $n_0$  постоянно. Для этой области справедливо уравнение:  $Re_d = 0,105 \cdot Ga^{0,6} \cdot S_p^{0,8} \Gamma_d^{0,4} \Gamma_D^{1,9}$ , где  $Re_d = n_0 \rho_C d_M^2 / \mu$  — критерий Рейнольдса;  $Ga = d^3 \rho_C^2 \cdot g / \mu^2$  — критерий Галилея;  $S_p = \rho_C / \rho_C$ ,  $\Gamma_d = d_T / d_M$ ,  $\Gamma_D = D / d_M$  — симплексы подобия;  $\rho_C$  и  $\rho_T$  — плотность Ж и ТЧ;  $d_M$  и  $d_T$  — диаметр мешалки и ТЧ;  $D$  — диаметр сосуда;  $\mu$  — вязкость жидкости. Пределом применимости уравнения является глубина воронки, меньшая глубины погружения мешалки.

М. Панфилов

61199. Насосы для перекачивания агрессивных жидкостей. Меррилл (Pumps for acid and other chemicals. Merrill Ian N.), Wire Ind., 1958, 25, № 291, 245—246, 276 (англ.)

61200. Новое в области техники высокого вакуума. Винклер (Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Hochvakuumtechnik. Winkler O.), Dechema Monogr., 1956, 28, № 363—391, 191—204 (нем.)

Описаны конструкции и приведены характеристики новых типов ротационных, пароструйных и диффузионных вакуум-насосов, установок высокого вакуума, арматуры и контрольно-измерительных приборов, применяющихся в хим. технологии, металлургии, электротехнике, ядерной физике.

В. Гриншпун

61201. Теплопередача. Эккерт, Хартнетт, Эрвин (Heat transfer. Eckert E. R. G., Hartnett James P., Irvine T. F.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 543—554 (англ.)

Обзор. Библ. 249 назв.

Г. Фонарева

61202. Теплопередача в химической промышленности. И. Яги, Караку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 8, 505—512 (японск.)

Рассмотрена теплопередача в теплообменниках, конденсаторах, выпарных аппаратах, печах и реакторных аппаратах. Даны сведения о влиянии ламинарного пограничного слоя на теплоотдачу и о теплопередаче в псевдооживленных системах. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 25373.

М. Гусев

61203. Теплоотдача и сопротивление в пучках трубок с проволочным оребрением. Тулин С. Н., Теплоэнергетика, 1958, № 3, 67—72

Исследованы теплоотдача и аэродинамич. сопротивление 16 различных шахматных пучков из лату-

ных, медных и стальных трубок с проволочным петлевым оребрением. Использованы трубки с внутренним диам. 10, 13 и 17 мм при толщине стенки 1 мм; диаметр проволоки 0,5; 0,65 и 0,69 мм; высота оребрения 7—17,5 мм; число петель по окружности ватка 20—58 шт.; шаг витков 7—8,5 мм. Получены эмпирич. ур-ния для вычисления коэф. теплоотдачи и сопротивления. Показано, что принятые в промышленности параметры трубок с проволочным оребрением не являются оптимальными.

Ю. Петровский  
61204. Теплоотдача при капельной конденсации в верхней части вертикальной плоской стенки. Каван, Наган (Kawai Tutomu, Nagai Shiro), Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs, 1957, 23, № 136, 922—928 (японск.; рез. англ.)

Экспериментальная проверка ур-ния для теплоотдачи при капельной конденсации, предложенного Фейтика и Кацем (Chem. Engng Progr., 1949, 45, 661), выявила значительные расхождения опытных и расчетных значений коэф. теплоотдачи: последние оказываются сильно преуменьшенными. Причина заключается в интенсификации теплообмена при стекании образующихся капель, которые соединяются между собою, увеличиваясь в размере. Предложено ур-ние, учитывающее указанное явление и удовлетворительно согласующееся с опытными данными.

О. Петровский  
61205. Теплоотдача при кипении воды, содержащей летучие добавки. Ленперт, Костелло, Хоглунд (Boiling heat transfer to water containing a volatile additive. Leppert G., Costello C. P., Høglund B. M. Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, № A-81, 8 pp., ill.) (англ.)

Изучена теплоотдача при поверхностном кипении от нагреваемой электр. током трубы из нержавеющей стали к дистил. воде, содержащей добавки изопропанола или метанола в кол-ве до 2,65% по весу. Опыты проводились при атмосферном давлении и скорости жидкости 0,1—1,2 м/сек; недогрев ядра потока до т-ры кипения составлял 10—23°, тепловая нагрузка достигала  $3,2 \cdot 10^6$  ккал/м<sup>2</sup> час. Приведено решение задачи о распределении т-р в цилиндрич. стенке с учетом изменения теплопроводности металла от т-ры. Добавки органич. жидкостей к воде при поверхностном кипении практически не влияют на коэф. теплоотдачи  $\alpha$ , отнесенные к температурной разности между поверхностью нагревания и т-рой кипения. Крит. тепловая нагрузка для воды, содержащей добавки, несколько возрастает. Отмечено улучшение гидродинамич. режима процесса кипения вследствие значительного уменьшения среднего размера пузырей. Указывается на возможность использования поверхностного кипения воды, содержащей добавки, для охлаждения ядерных реакторов, где равномерное кипение с образованием мелких пузырей будет способствовать меньшим колебаниям массы жидкости в теплообменивающих каналах и лучшему использованию воды как замедлителя нейтронов.

Р. Артым  
61206. Теплоотдача от слоя гранулированных твердых частиц, приведенного в состояние псевдооживления при помощи капельной жидкости, к стенке трубы. Ричардсон, Митсон (Heat transfer from a liquid-fluidised system to a tube wall. Richardson J. F., Mitson A. E.), Fluid Handling, 1958, № 97, 37—40 (англ.)

Исследована теплоотдача от слоя стеклянных шариков диам. 4,26 и 3,08 мм, приведенного в состояние псевдооживления потоком воды и другими жидкостями, к внутренней поверхности вертикальной трубы диам. 50 мм на участке длиной 810 мм. Длина входного участка составляла 380 мм, выходного — 290 мм;

на рабочем участке (810 мм) выполнена рубашка из концентрически расположенной трубы диам. 75 мм, через которую циркулировала охлаждающая вода. Т-ра стенки трубы, а также потока в ряде сечений измерялась медь-константановыми термопарами с точностью до 0,1°. Установлено, что при конц-ии твердых частиц (ТЧ) в жидкости, превышающей 7 об.%, коэф. теплоотдачи для данной системы достигает максимума, который можно вычислить на основании эмпирич. ур-ний. При меньших конц-иях коэф. теплоотдачи уменьшается и приобретает миним. значение для чистой жидкости. Температурный градиент вдоль радиуса уменьшается по мере увеличения конц-ии до 7 об.%, приобретая при этом совершенно несущественное значение: сопротивление теплоотдаче сосредоточено в ламинарном подслое, примыкающем к стенке трубы. Толщина ламинарного подслоя уменьшается по мере увеличения конц-ии ТЧ до 7 об.%, а в дальнейшем практически не изменяется. Критерий Nu является функцией Re и Pr, а также отношения  $C_s/C$  (где  $C_s$  — уд. теплоемкость материала ТЧ и  $C$  — уд. теплоемкость жидкости). Интенсификация теплоотдачи определяется турбулизирующим влиянием ТЧ и уменьшением толщины ламинарного подслоя. Экспериментально получены значения коэф. теплоотдачи, которые вчетверо выше, чем для чистой жидкости при тех же режимных параметрах (в системах газ — ТЧ коэф. теплоотдачи увеличивается в ~ 50 раз). При заданной конц-ии ТЧ увеличение их размера приводит к увеличению интенсивности теплоотдачи. В исследованных системах явление обратного перемешивания выражено чрезвычайно слабо.

Ю. Петровский  
61207. Вычисление температуры стенки трубы нагревателя. Долл-Стейнберг (Calculate heater tube temperatures. Doll-Steinberg A.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 12, 165—169 (англ.)

Предложен метод расчетного определения максим. т-ры стенки трубы радиационного нагревателя (трубчатой печи). Предполагается, что трубы расположены в один ряд и воспринимают тепло, излучаемое плоской поверхностью, параллельной осям трубок.

Ю. Петровский  
61208. Новый метод оценки динамических характеристик противоточных и прямоточных теплообменников. Пейнтер, Такахаси (A new method of evaluating dynamic response of counterflow and parallel-flow heat exchangers. Paynter H. M., Takahashi Yasundo), Trans. ASME, 1956, 78, № 4, 749—757, discuss. 757—758 (англ.)

Рассмотрено влияние скачкообразного и периодич. изменения условий на входе одной жидкости в противоточный и прямоточный теплообменники трубчатого типа на величину и скорость изменения условий на выходе другой жидкости. Выбраны безразмерные параметры, определяющие характеристики процесса, и даны ур-ния для вычисления фазы запаздывания и величины амплитуды колебания т-ры. Сопоставление теоретич. расчетов и опытных данных дало хорошее совпадение.

Э. Ниган  
61209. Промышленное применение пластинчатых аппаратов. Эйкхоф (Einführung in die industrielle Anwendung von Plattenapparaten. Eickhof C.), Dechema-Monogr., 1956, 28, № 363—391, 54—62 (нем.)

Рассматриваются различные конструкции и приводятся характеристики сборных пластинчатых теплообменников (узлы уплотнения пластин, образующих теплопередающую поверхность; характер распределения и гидродинамика потоков теплоносителей; особенности теплового и гидравлич. расчета). Указывается, что повышенный общий коэф. теплопередачи,



компактность, удобство обслуживания делают эти аппараты подходящими для использования при умеренных т-рах и давлениях.

В. Гриншпун

**61210. Регенеративный цикл поршневой фреоновой холодильной машины.** Мельцер Л. З., Шидловская В. П., Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти, 1957, 8, № 1, 23—31

Выполнен термодинамич. анализ регенеративного цикла поршневой фреоновой машины, в которой рабочим в-вом является масло-фреоновый р-р, подчиняющийся закономерностям бинарных систем. Показано, что осуществление такого цикла позволяет поддерживать практически постоянной т-ру кипения при постоянном давлении. Возможная степень переохлаждения жидкости при работе с масло-фреоновым р-ром выше, чем для чистого хладагента, так как теплоемкость пара может равняться или превышать теплоемкость жидкости, что зависит от конц-ии масла в р-ре. Необратимые потери меньше, чем для чистого хладагента. Предложена новая методика расчета регенеративного цикла с учетом влияния циркуляции масла.

Ю. Петровский

**61211. Процесс получения холода адиабатическим расширением газа.** П. Штефан (Ein Kälteprozeß mit adiabater Gasentspannung. II. Stephan K.), Kältetechnik, 1957, 9, № 11, 345—348 (нем.)

Выявлено соотношение между оптимальными изменением т-ры и понижением давления при расширении газа в турбодетандере. Показано, что на эффективность газовой холодильной машины сильно влияют условия работы теплообменника, в частности достигаемая на теплом конце разность т-р: уменьшение ее заметно повышает к. п. д. установки. Одним из способов увеличения к. п. д. является осуществление многоступенчатого расширения газа; рассмотрены оптимальные условия его осуществления. Отмечены некоторые области, в которых успешно может быть использована газовая холодильная машина (получение т-р в пределах от  $-70^\circ$  до  $-230^\circ$ ). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 25379.

Ю. Петровский

**61212. Пароэжекторная холодильная машина, использующая тепловую энергию низкого потенциала.** Мизрах, Соломанский, Зиснер, Резник (Ejector refrigeration from low temperature energy sources. Mizrahi Joseph, Solomansky Mordecai, Zisner Tuvia, Resnik William), Bull. Res. Council Israel, 1957, C6, № 1, 1—8 (англ.)

Выполнен термодинамич. анализ работы пароэжекторной холодильной машины (ПХМ) при следующих исходных данных: т. исп.  $-15^\circ$ ; т. конд.  $30^\circ$  и т. кип.  $60^\circ$ , что позволяет использовать солнечную энергию. Расчеты выполнены для 11 различных хладагентов; пропана, изобутана, хлористого метила, аммиака, н-бутана, сернистого ангидрида и фреонов 11, 12, 21, 22, 119. В качестве меры эффективности принят к. п. д., определяемый отношением кол-ва тепла, отведенного в испарителе ПХМ, к работе, полученной в цикле Карно, осуществленном между т. кип. и т. конд., за счет тепла, подведенного в кипятильнике. Установлено, что при работе ПХМ на пропане и фреонах 12 и 22 к. п. д. достигнет  $\sim 0,2$ . Простота ПХМ, надежность и дешевизна определяют целесообразность ее применения.

Ю. Петровский

**61213. Оназот.** 7, 8, 9, 10, 11, 12. Купер (Onazote. 7, 8, 9, 10, 11, 12. Cooper A.), World Refrig, 1957, 8, № 8, 446—451; № 9, 507—514; № 10, 571—577; № 11, 628—631; № 12, 676—684; 9, № 1, 32—37 (англ.)

7. Новый теплоизоляционный материал — оназот применяется для изоляции низкотемпературных аппаратов, напр. хранилищ для охлажденных газов (эти-

лена, кислорода). Приведены результаты испытания механич. свойств оназота при т-рах от 0 до  $-196^\circ$ .

8. Исследована стойкость оназота против длительного воздействия гнилостных бактерий и стойкость его по отношению к действию насекомых и грызунов.

9. Отмечено, что оназот обладает высокой коррозионной устойчивостью, разрушается только сильно окисляющими агентами и широко применяется в хим. пром-сти для прои-ва деталей центрифуг, насосов, фильтров, труб, футеровки реакционных сосудов; указано, что оназот незначительно стареет и обладает очень высоким электрич. сопротивлением. Приведены данные о защитных свойствах оназота против проникающей радиации.

10. Даны результаты испытаний различных вяжущих материалов для приклеивания слоистой изоляции к деревянным и металлич. стенкам теплоизолируемых камер. Отмечено, что если в месте изоляции допускается повышенная т-ра, то наиболее экономичны для приклеивания оназота битумы, плавящиеся при  $150-180^\circ$ .

11. Описаны приемы обработки оназота при изготовлении изоляции или деталей хим. аппаратуры (резка, сверление, соединение болтами и заклепками).

12. Приведены данные о плотности и теплопроводности оназота. Показан метод расчета изоляции и теплопотерь и описаны преимущества оназота перед другими теплоизоляционными материалами. Сообщение 6 см. РЖХим, 1958, 25376.

А. Ровинский

**61214. Увеличение срока службы теплоизоляции и некоторые соображения о тамбурах холодильников.** I, II. Дженингс, Майкл (Extending the life of insulation by dehydration, with some thoughts on air-locks. I, II. Jennings G. E., Michael W. R.), Mod. Refrig., 1957, 60, № 709, 149—152; № 10, 190—194 (англ.)

I. Приведены условия насыщения теплоизоляции холодильников влагой, содержащейся в окружающем воздухе, и отрицательные последствия этого явления. Указаны основные пути предупреждения проникновения влаги в изоляцию.

II. Рассмотрен способ увеличения срока службы теплоизоляции крупных холодильников, заключающийся в создании газового барьера, исключающего возможность проникновения влаги в толщу изоляции. Для этой цели обычно используют воздух, который предварительно подвергается сушке вымораживанием, а затем циркулирует в замкнутой системе, причем т-ра его поддерживается на необходимом уровне. Хорошие результаты дает также герметизация наружной поверхности теплоизоляции с помощью металлич. сварного кожуха, однако такой метод намного дороже. Описаны и сопоставлены различные конструкции тамбуров, назначением которых является уменьшение обмена воздуха между камерой холодильника и окружающей средой.

Ю. Петровский

**61215. Выпаривание.** Баджер, Линдси (Evaporation. Badger W. L., Lindsay R. A.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 438—441 (англ.)

Обзор. Библ. 50 назв.

Г. Фонарева

**61216. Новые выпарные аппараты.** Накамура Матао, Сэйсан кэнкю, Seisan-kenkyu, Monthly J. Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo, 1958, 10, № 1, 14—17 (японск.)

Рассмотрены новые конструкции выпарных аппаратов с выносной греющей камерой, которая представляет собой теплообменник типа «труба в трубе». Аппараты имеют небольшие поверхности нагрева.

Цой У Сек

**61217. Массопередача.** Уилк, Праусниц (Mass transfer. Wilke C. R., Prausnitz John M.),

Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 555—560 (англ.)

Обзор. Библ. 69 назв.

Г. Фонарева

61218. Молекулярный перенос в потоках. Джонсон (Molecular transport properties of fluids. Johnson Ernest F.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 488—491 (англ.)

Обзор. Библ. 78 назв.

Г. Фонарева

61219. Дистилляция при высокой температуре. Уолш, Калверт (High temperature distillation. Walsh T. J., Calvert Seymour), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 453—457 (англ.)

Обзор. Библ. 101 назв.

Г. Фонарева

61220. Ректификация сложных смесей (Метод расчета). Зыков Д. Д., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1958, № 1, 100—106

Предложен аналитич. метод расчета составов продуктов разделения многокомпонентной смеси, основанный на использовании кривой истинных т-р кипения исходной смеси. Метод приложим к расчету колонн с промежуточными отводами, подачей острого пара, вводом нескольких смесей в различные сечения. Приведен пример определения составов дистиллята и нижнего продукта при ректификации 6-компонентной смеси.

Ю. Петровский

61221. О характере дисперсной системы газ—жидкость. Позин М. Е., Мухленов И. П., Тарат Э. Я., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 1, 45—52

Дано описание гидродинамич. режима работы ситчатых колонн и отмечено, что этот режим определяется в основном, скоростью газового потока, по мере увеличения которой изменяется характер газожидкостной системы на ситчатой тарелке; возникающий при малых скоростях газа, барботажный режим сменяется пенным режимом. По мере увеличения скорости газа структура пены также изменяется. Процессы тепло- и массопередачи идут наиболее интенсивно в слое подвижной пены, представляющем собой взвешенный слой, состоящий из пленок и струй жидкости, тесно перемешанных с пузырьками и струями газа.

В. Азизитов

61222. Кольцевая насадка нового типа для колонн. Эккерт, Фут, Хантингтон (Pall rings—new type of tower packing. Eckert John S., Foote Earl H., Huntington Richard L.), Chem. Engng Progr., 1958, 54, № 1, 70—75 (англ.)

Исследована эффективность кольцевой насадки (Н) нового типа, используемой для беспорядочного заполнения ректификационных колонн, абсорберов и других аппаратов. Элемент Н представляет собой полый цилиндр из углеродистой стали с диаметром, равным высоте; на поверхности цилиндра выполнены прямоугольные прорезы, которые расположены в 2 ряда по 4 прореза, причем один ряд смещен относительно другого. Полоски металла, полученные при выполнении прорезов, отогнуты внутрь цилиндра и соединены на его оси, образуя 8 внутренних перегородок. Площадь прорезов составляет 35% боковой поверхности элемента Н. Опыты проводились в колонне диам. 780 мм при высоте слоя Н 2450 мм с кольцами диам. 25, 38 и 50 мм; параллельно в этой колонне испытывались стальные кольца Рашига таких же размеров. Осуществлялась абсорбция  $\text{CO}_2$  из смеси с воздухом с помощью 50%-ного водн. р-ра  $\text{NaOH}$  при плотностях орошения 2000—20 000  $\text{кг/м}^2 \text{ час}$  и весовой скорости газа 1470—3400  $\text{кг/м}^2 \text{ час}$ . Установлено, что сопротивление новой кольцевой Н составляет  $1/4$ — $1/5$  сопротивления колец Рашига такого же размера, пределы нагрузки по газу на 55—70% выше, а коэф. массоотдачи на 27—70% выше.

Ю. Петровский

61223. Абсорбция и увлажнение. Лева, Вэнь Цзинь-Юн (Absorption and humidification. Leva

Max, Wen Chin-Yung), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 421—423 (англ.)

Обзор. Библ. 53 назв.

Г. Фонарева

61224. Разделение низкокипящих углеводородов путем адсорбции в паровой фазе. Гарнер, Эллис, Стив, Томпсон (La séparation des hydrocarbures à bas point d'ébullition par adsorption en phase vapeur. Garner F. H., Ellis S. R. M., Steer D. C., Thompson D. W.), Génie chim., 1957, 78, № 3, 141—151 (франц.; рез. англ., исп.)

Исследована адсорбция углеводородов на активированном угле коксового ореха. Опыты проводились в стеклянной колонне, по оси которой размещен карман для терпары, измеряющей т-ру в зоне ячейки со взвешенным активированным углем, которая располагается в паровой фазе колонны. Пар, поднимаясь из испарителя, проходит ячейку, затем конденсируется в холодильнике и в виде конденсата возвращается в испаритель. Аппарат помещается в цилиндрич. печь, где т-ра в зоне жидкой и паровой фаз результируется раздельно, причем пар несколько перегревается. Приведены изотермы адсорбции для бинарных смесей, образованных бензолом или метилциклогексаном с этиловым спиртом, гептаном и метилэтилкетонем. Установлено, что закономерности адсорбции этих и других смесей подчиняются ур-нию:  $(N_A/N_A^0) + (N_B/N_B^0) = 1$ , где  $N_A, N_B$  — кол-во молей компонентов А и В, адсорбированных из данной смеси на единицу веса адсорбента,  $N_A^0, N_B^0$  — то же при адсорбции паров чистых компонентов. При нанесении кривой равновесия в координатах  $y-z$  [ $y$  — состав паровой фазы,  $z = N_A/(N_A + N_B)$ ] совместно с кривой  $x-y$  ( $x$  — состав жидкости) видно, что некоторые смеси, имеющие азеотропные точки при ректификации, могут быть разделены адсорбцией в парах, а некоторые смеси (метилэтилкетон-бензол) при адсорбции дают также азеотроп, состав которого отличен от состава азеотропа этой смеси при ректификации. Показано, что эту смесь можно разделить сочетанием ректификации с адсорбцией в парах.

З. Ханмский

61225. Исследования адсорбции паров воды активной окисью алюминия и динамической сушки газов. Санлавиль (Étude de l'adsorption de la vapeur d'eau par l'alumine activée, et du séchage dynamique des gaz. Sanlaville Joseph), Génie chim., 1957, 78, № 4, 102—122 (франц.; рез. англ., исп.)

Исследованием изотермы адсорбции азота и паров воды на активной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также измерением пористости последней установлено наличие двух максимумов на кривой распределения размеров пор. Наиболее вероятные диаметры пор равны 10,5 А и 20 А, причем уд. поверхность соответственно равна 235  $\text{м}^2/\text{г}$  и 35,6  $\text{м}^2/\text{г}$ . При относительной влажности  $x < 0,15$  адсорбция происходит на обеих поверхностях одновременно, а при  $x > 0,4$  1-я поверхность полностью насыщена и адсорбция происходит только на 2-й. При  $0,15 < x < 0,4$  1-я поверхность насыщается при меньших значениях  $x$ , чем следует из теории Брунауэра, Эмметта и Теллера, что можно объяснить наличием капиллярной конденсации. Размеры пор определяются технологией (т-ра прокаливания) получения активной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На изотерме адсорбции установлено наличие широкой петли гистерезиса. Приведена система дифференциальных ур-ний, описывающих процесс адсорбции с учетом теплового эффекта, и дано решение этой системы ур-ний.

З. Ханмский

61226. Кристаллизация. Шейн, Грав (Crystallization. Schoen Herbert M., Grove C. S.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 430—434 (англ.)

Обзор. Библ. 159 назв.

Г. Фонарева

61227. Сушка

Industr.

435—437

Обзор. Б

61228. Уд

та натрия

Мак-Л

aqueous

McLain

Chem. En

Исследов

1958, 11596

р-ра подав

вещицей ст

ный возду

150 мм вол

цевою ка

дельно по

Р-р подава

далась вод

рубашке.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  при

найдене, ч

на стенка

не должно

дается с

175°, одна

зия были

ного влия

точно низ

также и

тельно сн

ряемой ж

р-ра в 1

капель пр

в это вр

расстояни

камеры п

стиц (ТЧ)

и ВВ и в

получают

1% влаги

определяе

хода ПВ

мению р

частич ук

ченных в

~5 м.

61229. С

(Suszen

chem., 1

Сушку

порядка

органич.

целесооб

вакууме

Часть II

61230. С

щимся

нения

present

mond

39—99

61231. С

Line

№ 3, P

Обзор.

61232. С

(Mater

and En

(англ.)

Обзор.



61227. Сушка. Баньоли (Drying. Bagnoli Eno), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 435—437 (англ.)

Обзор. Библ. 41 назв. Г. Фонарева

61228. Удаление влаги из водных растворов сульфата натрия в сушилке с распылением форсуночной. Мак-Лейн, Камингс, Майерс (Drying aqueous sodium sulfate in the jet spray dryer. McLain H. A., Comings E. W., Myers J. E.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 6, 282—288 (англ.)

Исследована новая модель сушилки (С) (РЖХим, 1958, 14596). Первичный воздух (ПВ) для распыления р-ра подавался в верхней части С к соплу из нержавеющей стали с диаметром горловины 16 мм. Вторичный воздух (ВВ) подавался по двум трубам диам. 150 мм вблизи верхнего конца С и протекал по кольцевому каналу между соплом и стенками С параллельно потоку ПВ; диаметр С 200 мм, длина 1,8 м. Р-р подавался по центральной трубке, которая охлаждалась водой, циркулирующей по окружающей ее рубашке. Опыты проводились с 5%-ным водн. р-ром  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при неизменном расходе ВВ 2250 кг/час. Было найдено, что для предупреждения отложения осадка на стенках С отношение расхода ВВ к расходу ПВ не должно быть меньше 10. Отложение осадка усиливается с ростом т-ры ПВ; оно заметно при т-ре ПВ 175°, однако и при т-ре ПВ, равной 230—285°, отложения были небольшими. Т-ра ВВ не оказывает заметного влияния на процессы в С и может быть достаточно низкой (хорошие результаты были получены также и без нагревания ВВ), что позволяет значительно снизить расход тепла — до 1340 ккал/кг испаряемой жидкости при производительности С 11,4 л р-ра в 1 час. Исследование показало, что испарение капель происходит очень быстро — в течение 3—30 мсек. в это время струя достигает стенок камеры на расстоянии 430—540 мм от сопла; дальше по длине камеры происходит полное досушивание твердых частиц (ТЧ), а также перемешивание ТЧ с потоками ПВ и ВВ и выравнивание т-ры. При сушке р-ров  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  получаются ТЧ сферич. формы, содержащие меньше 1% влаги. Распределение ТЧ по размеру в основном определяется расходами ПВ и р-ра: возрастание расхода ПВ и уменьшение расхода р-ра приводят к уменьшению размеров ТЧ; с увеличением т-ры ПВ размер частиц увеличивается. Средний диаметр частиц, полученных в опытах по сушке р-ров  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , составлял ~5 м.

А. Ровинский  
61229. Сушка сублимацией. Часть III. Пильняк (Suszenie sublimacyjne, cz. III. Pilniak W.), Przem. chem., 1956, 12, № 12, 663—664 (польск.)

Сушку сублимацией можно производить при вакууме порядка 0,01 мм рт. ст., но для повышения качества органич. продуктов и удлинения срока их сохранности целесообразно производить сушку при более глубоком вакууме с применением диффузионных насосов. Часть II см. РЖХим, 1957, 48448.

Б. Каплан  
61230. Современные контактные процессы с движущимся слоем твердых частиц и возможные применения этих процессов. Венер (Moving-bed processes present and potential applications. Vener Raymond E.), Engng and Mining J., 1956, 157, № 10, 89—99 (англ.)

61231. Измельчение. Уорк (Size reduction. Work Lincoln T.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 481—484 (англ.)

Обзор. Библ. 117 назв. Г. Фонарева

61232. Транспортирование материалов. Уэссон (Materials handling. Wesson Robert W.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 2, 474—477 (англ.)

Обзор. Библ. 32 назв. Г. Фонарева

61233 К. Машины и аппараты химической промышленности. Учебник для IV класса химического отделения промышленных средних технических школ. Кончар-Джурджевич, Симович (Машины и аппараты химической промышленности. Учебник за IV разред хем. отсека индустр. средњих техн. школа. Кончар-Бурђевић Слободан, Симовић Душан. Београд, «Научна књига», 1957, 174 с., ил.) (сербо-хорв.)

61234 К. Термодинамика для инженеров-химиков. Изд. 2-е. Уибер, Мейснер (Thermodynamics for chemical engineers. 2nd ed. Weber Harold Christian, Meissner Herman Paul. New York, Wiley; London, Chapman and Hall, 1957, vii, 507 pp., ill., 68 sh.) (англ.)

61235 К. Псевдоожидание. Циборовский (Fluidyzacja. Ciborowski Janusz. Warszawa, PWT, 1957, 184 s., il., 34 zl) (польск.)

61236 К. Глубокое охлаждение. [Учебник для машиностроит. и теплотехн. вузов]. Ч. 1. Термодинамические основы сжижения и разделения газов. С прилож. атласа диагр. Изд. 3-е, доп. и переработ. Герш С. Я. М.—Л., Госэнергоиздат, 1957, 392 стр., илл., 21 р. 45 к.

61237 Д. Некоторые вопросы трубопроводной гидравлики. Асатурян А. Ш. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1958

61238 Д. Движение вязких и высокозастывающих нефтей по трубопроводам. Новоселов В. Ф. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1958

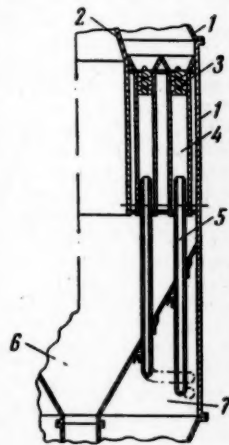
61239 Д. Растекаемость жидкостей на реальных поверхностях и ее влияние на процессы диффузионного обмена. Бергман К. Г. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1958

61240 П. Циклон двойного действия. Такахата Рюдзира. Японск. пат. 639, 31.01.56

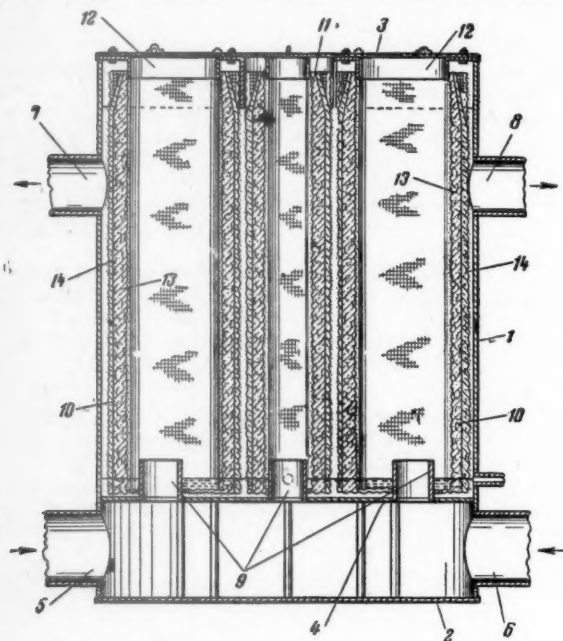
Воздух, содержащий пыль, поступает сверху в кольцевое пространство между внешней 1 и внутренней 2 цилиндрич. стенками циклона. Затем воздух направляется через спиральные каналы 3 в цилиндрич. трубки 4, где под действием центробежной силы от него отделяются более крупные частицы пыли. Последние через кольцевое пространство между трубками 4 и 5 поступают в сборник 6. Воздух, содержащий более мелкие частицы пыли, проходит по 5, концы которых направлены таким образом, что по выходе из 5 воздух движется тангенциально по отношению к 1. В зоне 7 происходит отделение более мелких частиц пыли от воздуха.

М. Гусев  
61241 П. Фильтр. Хенниг (Filter apparatus. Hennig Ralph R.) [Allied Chemical & Dye Corp.] Пат. США 2771153, 20.11.56

Предложен фильтр для отделения мельчайших капель от газов. Фильтр состоит из цилиндрич. корпуса 1, снабженного днищем 2 и крышкой 3, перегородки 4, штуцеров 5 и 6 для ввода газа, подлежащего фильтрованию, штуцеров для отвода очищ. газа 7 и 8, патрубков 9 и расположенных по кругу фильтрующих элементов 10. В центре аппарата дополнительно установлен цилиндрич. фильтрующий элемент 11. 10 пред-



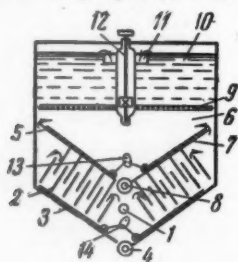
ставляют собой открытые снизу рукава, имеющие в поперечном сечении форму секторов и прикрепленные в своей верхней части к штуцерам 12, имеющим в поперечном сечении такую же форму. Стенки 10 состоят из двух слоев стеклянной ваты, уложенных между двумя металлич. сетками, причем внутренний



слой ваты 13 состоит из стеклянной ваты с диаметром волокон порядка 14 м и имеет толщину 100—150 мм, а внешний 14 — из волокон диам. 1—1,3 м и имеет толщину 12—50 мм. При упомянутых выше соотношениях газ может быть очищен от капелек диам. 0,8 м и менее. Герметизация нижних концов 10 осуществляется при помощи гидравлич. затвора, образуемого слоем жидкости, улавливаемой из газа. Фильтр применяется в процессе получения  $H_2SO_4$  контактным способом. В. Реутский

61242 П. Аппарат для разделения суспензий отстаиванием. Осанага Конобу, Таками Хидэдзю. Японск. пат. 397, 23.01.56

Суспензия, содержащая значительное кол-во твердых частиц, поступает в аппарат (А) через штуцер 1 (на рис. А показан в разрезе), после чего переме-



щается по зигзагообразному пути между перегородками 2. Сгущенная суспензия по наклонному дну 3 движется к шнековому устройству 4, при помощи которого она удаляется из А. Жидкая фаза суспензии с оставшимися в ней взвешенными частицами через щели 5 поступает в зону спокойного отстаивания 6. Осевшие частицы по наклонным перегородкам 7 дви-

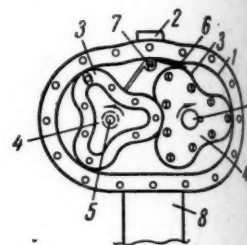
жутся к шнековому устройству 8, при помощи которого они в виде сгущенной суспензии удаляются из А. Из зоны 6 для дополнительной очистки жидкость через сетку 9 поступает в зону адсорбции 10, после чего она удаляется из А по желобу 11. А снабжен вибрационным устройством 12 и скребковыми устройствами 13 и 14.

М. Гусев  
61243 П. Установка для обогащения минералов. Кремер (Vorrichtung zum Aufbereiten von Mineralien. Kremer Rudolf) [Klöckner-Humboldt-Deutz A.-G.]. Пат. ФРГ 957653, 7.02.57

В флотационном гидроциклоне (РЖХим, 1958, 14820) вместо перфорированных пластин или крупноячеистых сеток предложено применять решетки колосникового типа, стержни которых параллельны оси гидроциклона или наклонены к ней. Я. Дозорен

61244 П. Фильтр непрерывного действия типа шестеренчатого насоса. Цудзимура Тайсан, Японск. пат. 196, 14.01.56

Суспензия поступает внутрь корпуса фильтра 1 под давлением через патрубок 2. Внутри 1 она соприкасается с фильтровальными перегородками 3 вращающихся фильтровальных элементов 4. Фильтрат проникает внутрь 4 и отводится из них через полые валы 5. Осадок, образовавшийся на 3, непрерывно удаляется с них скребком 6, шарнирно закрепленном на оси 7. По мере вращения 4 в направлениях, обозначенных стрелками, осадок перемещается по направлению к трубе 8, из которой он удаляется через вентиль. Перемещение осадка к 8 осуществляется по тому же принципу, в соответствии с которым происходит движение вязких жидкостей в шестеренчатом насосе. Фильтр может быть использован для разделения суспензий, содержащих большое кол-во твердых частиц. М. Гусев



61245 П. Фильтровальная установка. Бойер (Filtering apparatus. Boyer Robert Q.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2771999, 27.11.56

Предложена установка для фильтрования ценных продуктов, предотвращающая потери фильтруемого продукта. В частности, предложенная установка может быть использована для фильтрования солей урана. Установка состоит из круглого стола 1, покрытого металлич. листом 2 и снабженного металлич. бортом 3, фильтрующего приспособления 4 и цилиндрич. сосудов 5, установленных по кругу через равные интервалы в кол-ве, соответствующем числу отдельных стадий фильтровального цикла (напр., фильтрование, промывка, сушка, промывка фильтра после съема осадка, повторная сушка). 4 состоит из укрепленной на опорном стержне 6 распределительной головки 7, смонтированных по кругу трубок 8, соединенных соответственно с источником вакуума или сжатого воздуха, и двух фильтрующих элементов 9, связанных с рукавками 10, которые могут поворачиваться вокруг осей 11. 9 соединяются при осуществлении отдельных стадий фильтровального цикла с помощью гибких шлангов 12 и соединительных элементов 13 с 8. Процесс переработки фильтруемой суспензии на установке осуществляется следующим образом: при помощи 10 один из элементов 9 опускается в 1-й по ходу переработки сосуд 5. При этом одновременно с помощью

13 элемент осадка до и 10 при гается вок следующие опускается

цей, что ходит ет осадка). рой элементности ус осуществл стадии п

61246 П. лых ч 2947, 1 Сепара ты 2 вра



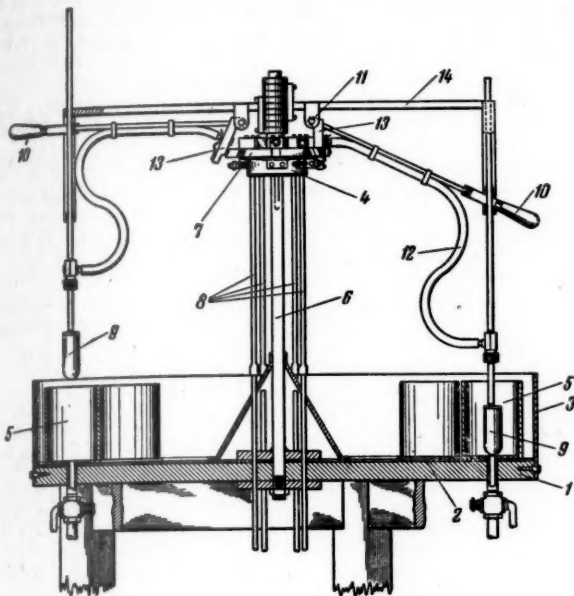
слева на через от жидкост и удале

61247 П. обмени city fi Mose [Intern. 29.01.57

Предла ки летуч растител отличает скоростя эффектив вертикал соединен



13 элемент 9 соединяется с 8. После отложения на 9 осадка достаточной толщины последний поднимается и 10 при помощи связанной с ней рамы 14 поворачивается вокруг 6 на такой угол, чтобы 9 оказался над следующим по ходу переработки сосудом 5. 10 снова опускается и процесс повторяется с той только разни-



дей, что на этот раз вместо отложения осадка происходит его промывка (соответственно сушка, съем осадка). Съем осадка осуществляется вручную. Второй элемент 9 служит для увеличения производительности установки, давая возможность одновременно осуществлять вместе с первым две последовательные стадии переработки фильтруемого материала.

В. Реутский

61246 П. Устройство для разделения легких и тяжелых частиц суспензии. Абэ Токио, Японск. пат. 2947, 18.04.56

Сепаратор 1 с перегородкой в виде спиральной ленты 2 вращается на роликах 3. Суспензия, содержащая частицы различного размера или уд. веса, поступает в 1 по трубе 4. Вода подается в 1 через отверстия в трубе 5. При вращении 1 перегородка 2 перемещает тяжелые твердые частицы в направлении

слева направо в результате чего они удаляются из 1 через отверстие 6. Легкие твердые частицы потоком жидкости увлекаются в направлении справа налево и удаляются из 1 через отверстие 7.

М. Гусев  
61247 П. Интенсифицированный пленочный теплообменник. Даннинг, Мозес, Тот (High velocity film heat exchanger. Dunning John W., Moses Alexander K., Jr, Toth Michael J.) [International Basic Economy]. Пат. США 2779724, 29.04.57

Предлагается конструкция аппарата (А) для отпарки летучего р-рителя, используемого при экстракции растительных масел, из смесей с этими маслами; А отличается осуществлением процесса при высоких скоростях пара и текущей пленки жидкости, высокой эффективностью и компактностью. А состоит из двух вертикальных коаксиальных цилиндрич. сосудов 1 и 2, соединенных в верхней части глухой перегородкой 3;

в пространство между 1 и 2 через штуцер 4 вводится греющий пар, а конденсат, образующийся на внешней поверхности 2, стекает вниз и выводится через штуцер 5. Смесь растительных масел и р-рителя вводится тангенциально через штуцер 6 на внутреннюю поверхность 2; одновременно через штуцер 7 подается насыщ. или перегретый пар, горячий инертный газ или воздух, который движется сверху вниз под влиянием разности давлений в верхней и нижней частях А. По оси А расположена цилиндрич. труба 8, на которой укреплены неподвижные диски 9 с направляющими перегородками, придающими потоку газа или пара нисходящее движение по спирали; расстояние между смежными 9 увеличивается сверху вниз. Поток газа или пара, движущийся по спирали, выполняет двойную роль: обуславливает растекание жидкой смеси по внутренней поверхности 2 в виде тонкой пленки и движение ее по спирали, а также является источником тепла, которое необходимо для испарения р-рителя. Дополнительное тепло сообщается жидкости от пара, конденсирующегося в пространстве между 1 и 2. Труба 8 заканчивается трубчатым сепарирующим элементом 10 и конусом 11, обеспечивающими отделение капелек масла, увлеченных газовым потоком. Масло, освобожденное от р-рителя, стекает по стенкам в нижнюю часть 2 и отсюда выводится через штуцер 12. Смесь газа или пара и испаренного р-рителя выводится через центральный штуцер 13. Линейная скорость газа или пара в А составляет 15—30 м/сек, чем определяется высокая скорость пленки жидкости; теплообменная поверхность благодаря этому остается чистой, что обуславливает высокое значение коэф. теплопередачи в А.

Ю. Петровский

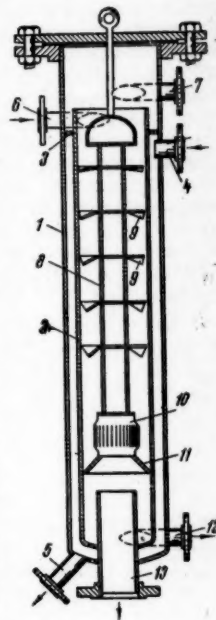
61248 П. Печь для термической обработки порошковых материалов. Лесневич (Piec do termicznej obróbki materiałów sproszkowanych. Leśniewicz Leonard) [Instytut Chemii Ogólnej]. Польск. пат. 38124, 10.04.56

Печь с беспламенным сжиганием топлива предназначена для обжига порошковых материалов в псевдоожиженном состоянии. Горение топлива происходит в пористом слое, выполненном из огнеупорного материала и представляющем собой дно печи. Благодаря этому образующиеся в пористом слое продукты горения равномерно распределяются по всему сечению печи и, проходя затем через высележающий слой обжигаемого порошка, одновременно псевдоожижают его и нагревают. При беспламенном горении достигается полное сжигание топлива с коэф. избытка воздуха, близким к теоретич. Т-ра горения может поддерживаться ~300°, что важно для процессов обжига, при умеренных т-рах.

Ю. Скорецкий

61249 П. Эффективная выпарная установка. Сато Кадзуо, Исицука Хатиро, Японск. пат. 4925, 23.06.56

Установка состоит из выносного вертикального кожухотрубного нагревателя, вертикального выпарного аппарата с внутренним спиральным каналом, образованным вертикальной спиральной перегородкой, и циркуляционного центробежного насоса. Перегородка



по всей своей поверхности имеет небольшие круглые отверстия, ось которых наклонена по отношению к направлению касательной. Жидкость поступает в выпарной аппарат из нагревателя через расширяющийся вводной канал в тангенциальном направлении. Вследствие возникновения центробежной силы жидкость отбрасывается к внешней стенке спирального канала и перемещается по нему в виде тонкой пленки. При этом часть жидкости в виде тонких струек проходит сквозь отверстия в перегородке и возвращается в уже пройденную часть канала, что улучшает условия выпаривания и отделение пара. Упаренная жидкость из спирального канала поступает в вертикальную центральную трубу, из которой она стекает в нижнюю часть аппарата и центробежным насосом возвращается в нагреватель.

М. Гусев  
61250 П. Эффективная выпарная установка. Сато Кадзуо, Исицука Хатино. Японск. пат. 4926, 23.06.56

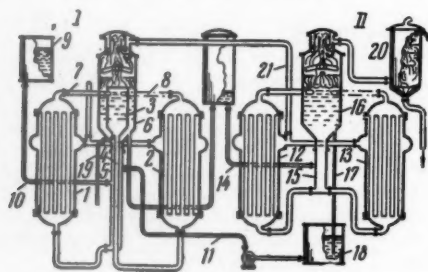
Выпарной аппарат (см. пред. реф.) вместо спирального канала имеет несколько концентрич. кольцевых каналов 1 (на рис. выпарной аппарат дан в поперечном разрезе). Каждый из этих каналов соединяется с соседним каналом меньшего диаметра несколькими трубками 2. Выпариваемая жидкость поступает в выпарной аппарат из нагревателя через канал 3 в тангенциальном направлении.

М. Гусев  
61251 П. Многокорпусная выпарная установка для растворов, образующих накипь. Локман (Anordning för indunstning av inkrusterande lösningar i multipelsystem. Lockman C. J.) [AB Rosenblads Patenter]. Шведск. пат. 155970, 11.09.56

Каждый корпус установки разделен вертикальной перегородкой на 2 ч. таким образом, что в то время, когда в одной части происходит кипение р-ра, в другой — поверхность нагревания промывается конденсатом.

К. Герцфельд  
61252 П. Многокорпусная выпарная установка, работающая под вакуумом. Йосида Дзютаро [Тоё каюки кабусики кайся]. Японск. пат. 4927, 23.06.56

Описана выпарная установка с двумя системами циркуляции р-ра, применимая для выпаривания сахарных сиропов и отличающаяся улучшенными условиями теплопередачи. Упариваемый р-р из резервуара



ра 9 по трубопроводу (Т) 10 поступает в кольцевое пространство между Т 4 и Т 5, откуда он направляется в нагреватель 1 системы I, где он нагревается до т-ры кипения. Из 1 по Т 7 р-р направляется в кольцевое пространство между сосудами 3 и 6, в котором пар отделяется от р-ра. Часть р-ра стекает в кольцевое пространство между Т 4 и Т 5, по которому этот р-р совместно с р-ром, поступающим из 9, возвращается в 1. Вторая часть р-ра из 6 через промежуточный резервуар по Т 14 поступает в Т 15, из которого она направляется в нагреватели 12 и 13. Смесь р-ра и пара

разделяется в сепараторе 16, откуда р-р по Т 17 стекает в резервуар 18. Из 18 р-р насосом по Т 11 направляется в Т 4, откуда он поступает в нагреватель 2. Из 2 по Т 8 р-р направляется в 3, где пар отделяется от р-ра. Последний по Т 4 совместно с р-ром, поступающим по Т 11, возвращается в 2. Сконцентрированный р-р отводится из 3 по Т 19. Вторичный пар из системы I по Т 21 поступает в греющие камеры нагревателей 12 и 13. Вторичный пар из системы II направляется в конденсатор смешения 20.

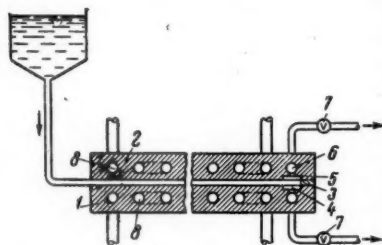
М. Гусев  
61253 П. Устройство для разрушения пены в выпарных аппаратах. Зейфферт (Vorrichtung zur Schaumzerstörung in Flüssigkeitsverdampfern. Seyfert Eduard). Пат. ФРГ 1006393, 31.10.57

Устройство для разрушения пены, помещаемое в сепарационном пространстве выпарного аппарата 1, состоит из направляющей перегородки 2, расположенной над патрубком 3 для ввода паро-жидкостной смеси, отражательного листа 4 и отклоняющей перегородки 5.

В. Коган

61254 П. Метод и аппарат для непрерывного разделения смеси двух жидкостей термодиффузией. Джонс, Фей (Procédé pour la séparation en continu par diffusion thermique de deux fractions liquides et appareil pour la mise en oeuvre de ce procédé. Jones Arthur-Letcher, Fay Philip-Sidney) [The Standard Oil Co.]. Швейц. пат. 317430, 15.01.57

Предложена термодиффузионная камера, образованная двумя горизонтальными плитами 1 и 2 и прокладкой 3. Смесь поступает в один конец камеры, а обе фракции удаляются через два канала 4 (расположен-

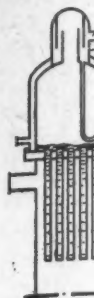


ные в противоположном конце перпендикулярно направлению потока), отверстия 5 и коллектор 6. Для отбора фракций служат вентили 7. Т-ра 1 и 2 поддерживается теплоносителями, циркулирующими через змеевики 8. Такая камера характеризуется лучшим разделением и меньшим расходом тепла по сравнению с вертикальными камерами с вводом смеси в среднюю часть.

З. Хаимский  
61255 П. Дистилляционная колонна, работающая под вакуумом. Ватаран Сёдзо, Тэрахата Токкио, Кита Хисао [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4365, 11.06.56

В верхней части колонны 1 diam. 50 см и высотой 250 см устанавливается дефлегматор, состоящий из трубок 2 diam. 2,5 см и длиной 30 см, в которые залив бензол. Т-ра конденсации паров, поступающих в верхнюю часть колонны, регулируется т-рой кипения бензола в 2, что достигается созданием вакуума или давления внутри сосуда 3. Пары бензола конденсируются

на стенках  
щей в рубашке  
капель бен



ра. НК сооса 1, в котлов 2; по укреплень



61257 П. Скским Kolum w Keith, rica as gy Com. Стеклация со устройств да 4, сое

8-9

сборники деления. даемый т-рой 10 из те-клонно и образуют перетека лированна нагрева



на стенках 3, охлаждаемых снаружи водой, протекающей в рубашке 4. Для предотвращения проникновения капель бензола в патрубок 5, соединенный с источником вакуума или давления, над 3 установлен сепаратор 6. Дан пример дистилляции смеси, состоящей из метилового эфира  $\delta$ -цианвалерьяновой к-ты и нитрила адипиновой к-ты.

М. Гусев

**61256 П. Насадочная колонна.** Лейстер, Шнейдер (Füllkörperlösung. Leister Karl, Schneider Rudolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1010501, 21.11.57

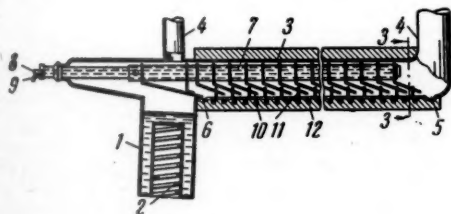
Предлагается конструкция насадочной колонны (НК), в которой происходит перекрестное движение взаимодействующих жидкости и пара.

НК состоит из горизонтального цилиндрич. корпуса 1, в котором расположен ряд насадочных элементов 2; по всей длине НК проходит вал 3, на котором укреплены черпаки 4. Пар движется через 2, которые непрерывно орошаются жидкостью, захватываемой 4 и выливаемой на направляющие перегородки 5, откуда она стекает на 2. В нижней части НК жидкость движется в направлении, противоположном движению пара; при этом перетекание жидкости из одного отсека в другой происходит через патрубки 6. НК описанной конструкции особенно удобна для дистилляции при большом разрежении, когда плотность паров мала, а объем их очень велик, так как в этих условиях затруднительно достичь удовлетворительного распределения жидкости в обычной НК, и сопротивление НК оказывается значительным.

Ю. Петровский

**61257 П. Дистилляционная колонна с концентрическим конденсатором.** Бруэр, Тейлор (Still column with concentric condenser. Brewer Aubrey Keith, Taylor T. Ivan) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2780589, 5.02.57

Стекланный аппарат для высоковакуумной дистилляции состоит из кипятильника 1 с нагревательным устройством 2, разделительной части 3 и трубопровода 4, соединенного с источником вакуума; 3 имеет



сборники 5 и 6 для верхнего и нижнего продуктов разделения. По длине 3 установлен конденсатор 7, охлаждаемый жидкостью, поступающей по трубе 8 и удаляемой по трубе 9; на 7 плотно укреплены пластины 10 из теплопроводного материала. 3 установлена наклонно и снабжена перегородками 11 равной высоты, образующими ряд камер, так что жидкость может перетекать из одной камеры в нижележащую. 3 изолирована и в нижней части по всей длине снабжена нагревателем 12. Исходная смесь кипит в 1; пары, под-

нимающиеся по колонне, контактируют с холодными поверхностями пластины 10 и подвергаются фракционированной конденсации. При этом в каждой следующей по высоте камере собирается более легколетучая жидкость. Эти фракции в камерах непрерывно кипят, и образующиеся пары вместе с парами, поднимающимися снизу, конденсируются на нижней стороне пластины 10, расположенной над этой камерой, и конденсат стекает в вышерасположенную камеру, усиливая при этом разделительное действие колонны. В 5 собираются легкие фракции исходной смеси, а в 6 — тяжелые.

А. Ровинский

**61258 П. Установка для фракционирования жидких смесей.** Юнг (Procédé et dispositif de distillation de mélanges de plusieurs substances vaporisées à des points d'ébullition différents. Jung Carl). Франц. пат. 1118581, 7.06.56

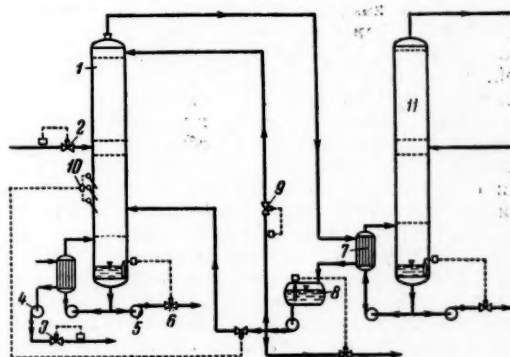
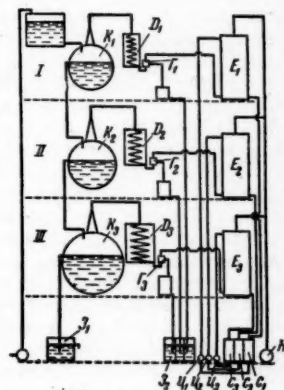
Установка состоит из 3 ступеней: I, II и III, каждая из которых содержит кипяильник К, дефлегматор

Д, газоотделитель Г, плотительную колонну Е. Вся система работает под вакуумом, создаваемым насосом Н. Очищаемая жидкость поступает в  $K_1$  и через переключатель в  $K_2$  и  $K_3$ , а затем в барометрич. затвор 31. Дистиллят стекает в барометрич. затвор 32. Легколетучие компоненты поступают в Е, где они поглощаются жидкостью, подаваемой противотоком из сборников С насосами Ц. К нагревается паром. В каждой ступени улавливается нужная фракция смеси.

З. Хаймский

**61259 П. Способ регулирования последовательно соединенных ректификационных колонн, нагреваемых вторичным паром.** Геллер, Гёшель, Кох, Достал, Хупе (Verfahren zur Regelung von durch Brüdenausnutzung beheizten hintereinandergeschalteten Rektifizierkolonnen. Geller Julius, Göschel Erich, Koch Karl-Heinz, Dostal Franz, Hupe Adolf) [Rütgerswerke A.-G.]. Пат. ФРГ 1010057, 21.11.57

Предложена схема автоматич. регулирования работы ректификационной системы, состоящей из двух после-



довательно соединенных колонн (К), из которых 2-я К нагревается за счет конденсации паров, выходящих из 1-й К. Кол-во смеси, подаваемой в К 1, поддерживается постоянным регулятором расхода 2. Постоян-

ная тепловая нагрузка куба обеспечивается регулятором 3 постоянного расхода конденсата греющего пара, отводимого насосом 4. Отвод кубовой жидкости производится насосом 5 и регулятором 6 по уровню жидкости в кубе. Дистиллят из 1 поступает в выносной нагреватель 7, присоединенный к кубу К 11, откуда конденсат стекает в сборник 8. Определенное кол-во конденсата через регулятор 9 подается в качестве флегмы в 1. По уровню в 8 производится отбор дистиллята из 1. Постоянный отбор дистиллята из 1 обеспечивается вводом в ее исчерпывающую часть некоторого кол-ва конденсата из 8, которое регулируется термодарами 10 в 1. При повышении т-ры теплосодержание жидкости возрастает, что должно приводить к увеличению кол-ва пара, образующегося в К 1. При возврате конденсата в исчерпывающую часть К, указанное дополнительное тепло расходуется на его испарение.

В. Коган

**61260 П.** Способ разделения веществ с одновременным превращением потенциальной энергии в кинетическую. Бахль (Verfahren zum Trennen von Stoffen und zur gleichzeitigen Umwandlung von potentieller in kinetische mechanische Energie. Bachl Herbert). Пат. ФРГ 1001237, 4.07.57

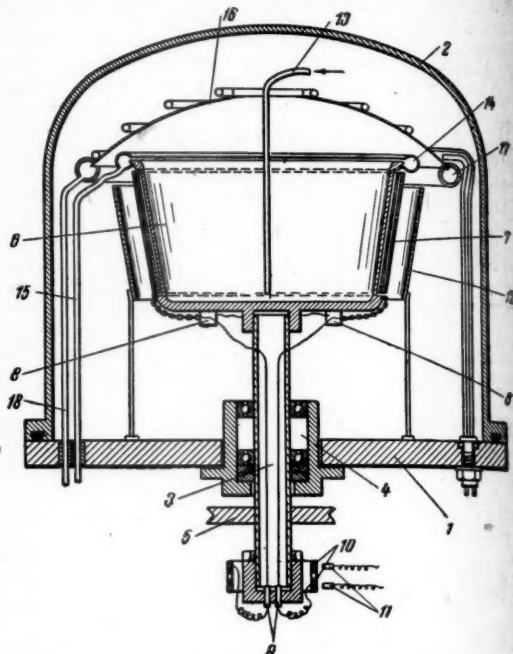
Описывается метод разделения смесей в-в с различными т-рами кипения с одновременным использованием энергии давления для получения кинетич. энергии. Метод заключается в том, что паровая смесь, находящаяся при высоких т-ре и давлении, направляется в турбину, в которой за счет понижения т-ры и давления происходит конденсация части компонентов, а образовавшийся конденсат и твердые частицы, которые могут содержаться в исходной смеси, отделяются за счет центробежной силы. Для проведения процесса рекомендуется конструкция турбины с тангенциальными каналами для ввода исходной смеси и отбора продуктов разделения. Отмечается возможность использования предложенного аппарата для проведения процессов ректификации или абсорбции. Для этого необходимо устанавливать последовательно несколько турбин и возвращать часть жидкости из каждой последующей турбины в предыдущую. В. Коган

**61261 П.** Аппарат для молекулярной дистилляции.

Уотт (Improvements in or relating to molecular distillation apparatus. Watt Peter Ridgway) [Vitamins Ltd]. Англ. пат. 740814, 23.11.55

Предложена конструкция центробежного молекулярного дистиллятора (Д), отличающаяся тем, что для уменьшения расхода энергии и удобства эксплуатации нагревательный элемент смонтирован непосредственно на испарителе и может быть легко удален для ремонта и замены, а электрич. контакты нагревателя расположены вне вакуумного пространства и не подвергаются воздействию обрабатываемых жидкостей. Д монтируется на горизонтальной плите 1 и ограничивается колпаком 2, соединенным с источником вакуума. Вертикальный вал дистиллятора 3 монтируется в подшипниковой коробке 4 и вращается с помощью шкива 5. Конич. ротор-испаритель 6, вращающийся со скоростью 1000 об/мин, отливается из алюминия, внутри полируется, а снаружи по всей длине снабжается выточкой, в которой монтируется нагреватель 7. Нагреватель изготавливается в виде двух полуконусов из нихромовой проволоки, легко монтируется в наружных выточках испарителя, окружается кожухом из полированного листового алюминия и крепится кольцевыми стяжками. Концы обмоток нагревателя присоединяются к клеммам 8, откуда провод 9 выходит к клеммам 10, контактирующим со щетками 11. Для уменьшения теплопотерь через радиацию испаритель окружен рефлектором 12. Исходная смесь поступает к центру

6 по трубе 13; тяжелая фракция отбрасывается в приемную канавку 14 и удаляется по трубе 15, а легкая фракция конденсируется на куполообразном конден-



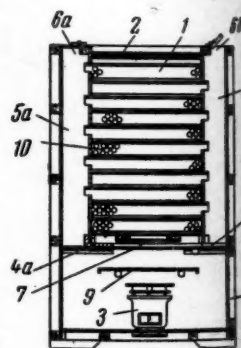
саторе 16, охлаждаемым водяным змеевиком, стекает в сборник 17 и удаляется по трубе 18. А. Ровинский

**61262 П.** Метод и аппарат для экстракции. Кларидж, Орфилд (Solvent extraction method and apparatus. Claridge Elmond L., Orfield H. M.). [Shell Development Co.]. Пат. США 2759872, 21.08.56

Для диспергирования легкой фазы предлагается использовать элементы с параллельными или расходящимися пластинами, изготовленными либо в виде концентрич. цилиндров, либо в виде плоскопараллельных пакетов с вертикальными пластинами, которые располагаются так, что в середине элемента расстояние между пластинами больше, а к краям меньше. Нужное расстояние между пластинами создается при помощи дистанционных шайб. К. Сакодынский

**61263 П.** Сушилка для зернистых материалов. Макабэ Томитаро. Японск. пат. 4089, 31.05.56

Всушиваемый материал засыпается сверху в камеру 1 и накрывается крышкой 2. Воздух нагревается в устройстве 3 и через отверстие 4а поступает в канал 5а (отверстие 4в в это время закрыто). Из 5а воздух через отверстие 10 направляется внутрь всушиваемого материала и выходит из него через такие же отверстия в канал 5в, из которого удаляется наружу через отверстие 6в (отверстие 6а в это время закрыто). По истечении некоторого времени направление движения воздуха изменяется таким образом, что он проходит через отверстие 4в в канал 5в (отверстие 4а в это время закрыто). Из 5в воздух сквозь





высушиваемый материал поступает в канал 5а, откуда он удаляется через отверстие 6а (отверстие 6в в это время закрыто). После окончания сушки открывается шибер 7 и высушенный материал удаляется из сушилки через люк 8. Пластика 9 предохраняет 3 во время удаления высушиваемого материала. М. Гусев 61264 П. Сушилка для зернистых материалов. Ма-каба Томитаро. Японск. пат. 3241, 28.04.56

Сушилка (см. пред реф.) отличается тем, что предохранительную пластинку 9 при помощи шарнирного устройства можно устанавливать в наклонном положении соответственно потоку воздуха, поступающего из 3 в 4а или в 4в. М. Гусев

См. также: Хим. техника 61175. Течение газов в пористой среде 60082. Фильтрация воздуха 61413. Центрифуги 62151. Очистка газов 62215. Циклоны 62217. Фильтры 62532. Воздушная сепарация твердых частиц 62783. Сушение древесной массы 63105. Фильтрация бумажной массы 63136. Фильтровальная ткань 63230. Туннельные печи 61698. Автоматизация выпарных установок 62694. Выпаривание сульфитных щелоков 63098, 63100. Пневматич. транспорт 63255. Адсорбция 60372. Ионный обмен 60378. Ректификация жидкого воздуха 61815. Экстрактивная дистилляция 62249. Экстракция углеводородов 62328. Дефлегматоры 62399. Экстракция сахара 62491. Ректификация спирта 62528, 62533. Сушка с распылением 62794. Сушка бумаги 63116. Термодиффузия 63281, 63282. Вязкость жидких углеводородов 60070. Теплопроводность Na и K 61455. Упругость паров водн. р-ров солей аммония 62188.

#### КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы А. М. Дробиз, Н. Я. Феста

61265. Уровень автоматизации в химической промышленности. Гер (Automatisering stand van zaken bij de chemische industrie. Heer H. J. de), Econ-statist. ber, 1957, 42, № 2103, 853—855 (гол.)

Рассматривается уровень развития автоматизации технологич. процессов хим. пром-сти, разбираются перспективы создания полностью автоматизированных хим. з-дов и приводятся экономич. соображения об эффективности автоматизации. М. Людмирский

61266. Приборы контроля и регулирования на водопроводных станциях и осветлительных установках. Винтерер (Meß- und Regeltechnik in Wasser- und Klärwerken. Winterer Emil), Gas- und Wasser-fach, 1958, 99, № 8, 189—193 (нем.)

Описание принципа действия, конструкции и технич. возможностей различных автоматич. контрольно-измерительных и регулирующих приборов, предназначенных для наиболее эффективного ведения процессов водоподготовки на насосных станциях и осветлительных установках. Необходимая величина рН воды обеспечивается при помощи регистрирующих и регулирующих рН-метров с сурьмяными и стеклянными электродами. Кол-во растворенного в воде кислорода определяется по силе тока, проходящего через электр. ячейку, образованную из двух разнородных металлич. электродов. Величина тока пропорциональна степени деполаризации катода, а следовательно, кол-ву растворенного в воде кислорода. Определение содержания взвешенных частиц производится автоматич. фотометрич. методом по степени абсорбции света. Градуировочные кривые прибора имеются для каждого вида взвесей. Контроль и регулирование т-р, уровней и расходов осуществляется обычными тепло-технич. приборами. В установках биологич. очистки

воды контроль за содержанием цианидов осуществляется электропотенциометрич. методом. При этом потенциал, возникающий в серебряно-каломельной электродной паре, оказывается прямо пропорциональным содержанию цианидов. Сигнал усиливается и передается на указывающий, регистрирующий и регулирующий приборы. Рассмотрены некоторые вопросы построения наиболее оптимальных с точки зрения качества переходных процессов систем регулирования. М. Людмирский

61267. Регулятор концентрации соляной кислоты.

Цыприан, Пултар (Regulátor koncentrace kyseliny solné. Cyprián Karel, Pultar František), Chem. průmysl, 1957, 7, № 10, 547—548 (чешск.)

Предлагается схема регулирования конц-ии HCl, получаемой из газообразного HCl, давление которого перед абсорбером измеряется чашечным манометром. В чашке помещен поплавок, подвешенный на тросике, перекинутом через 2 неподвижных блока. Вода, направляемая в абсорбер, проходит через фильтры и поступает в напорную емкость, уровень в которой поддерживается постоянным с помощью регулятора поплавкового типа. Из емкости вода поступает в колено U-образной трубки, в другом колене которой установлен сифон с боковой сливной трубкой. Сифон может перемещаться по вертикали на тросике, перекинутом через блок, установленный на одной оси с блоком, через который перекинут тросик поплавка чашечного манометра. Через сливную трубку вода вливается в воронку и далее направляется в абсорбер. Таким образом, изменение давления газообразного HCl вызывает соответствующие изменения расхода воды, поступающей в абсорбер. Настройка регулятора производится изменением соотношения диаметров блоков. Б. Сумм

61268. Автоматизация укрупненного контактного аппарата. Михно А. К., Научно-техн. информ. бюл. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгицидам, 1957, № 5-6, 34—40

Описывается система автоматич. регулирования т-ры контактного аппарата (КА) в произ-ве серной к-ты. Регулирование т-ры по слоям КА осуществляется 3 регуляторами. 1-й электронный регулятор типа ЭРТ-54 автоматически поддерживает заданную т-ру на входе в 1-й слой КА в пределах 450° путем воздействия на дроссель, меняющий кол-во подаваемого холодного газа. 2-й электронный регулятор типа ЭРТ-54 автоматически поддерживает заданную т-ру на входе в нижний внутренний теплообменник в зависимости от конц-ии газа. Данный регулятор связан с регулятором конц-ии, представляющим собой электр. газоанализатор и электронный прибор типа ЭПД-07, который включается в работу при изменении конц-ии газа и воздействует на 2-й регулятор так, что он начинает плавно менять т-ру обратно пропорционально величине конц-ии. Датчиками т-ры для 1-го и 2-го регуляторов является хромель-копелевые малоинерционные терморы. На щит управления вынесены задатчики т-ры, телеуказатели положений дросселей, сигнализация и дистанционное управление исполнительными механизмами, а также приборы контроля температурного режима. Г. Людмирская

61269. Регулирование уровня конденсата в нагревателях автоклавных аппаратов. Бальдассини (Regolazione del livello delle condense nei riscaldatori per digestori. Baldassini Luciano), Strum. e automaz., 1957, 5, № 11, 489 (итал.)

Краткое описание применения пневматич. компенсационного регулятора уровня. Е. Стефановский

61270. Электрические указатели уровня. Задунайский В. Я. В сб.: В борьбе за техн. прогресс. № 2, Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 77—80

Кратко описаны три прибора: кондуктометрич. указатель уровня электропроводящих жидкостей, поплавковый уровнемер с омич. датчиком и пьезометрич. сигнализатор уровня с электроконтактным U-образным манометром.

М. Людмирский

**61271. Фотоэлектрическое регулирование уровня жидкости.** Хили (A photo-electric liquid level control. Healey L. D.), Austral. J. Instrum. Technol., 1957, 13, № 4, 135—136 (англ.)

Разработан фотоэлектрич. регулятор уровня жидкости в аппарате, в котором смотровое стекло помещено между осветителем и фотореле. При повышении уровня жидкости в этом стекле прерывается луч света, падающий на фотоэлемент, и последний замыкает цепь реле. Для надежности установлены 2 фотореле. Первое — рабочее, а второе — срабатывает при чрезмерном понижении уровня, сигнализируя о неисправности устройства или загрязнении смотрового стекла.

И. Ихлов

**61272. Следящий моторный уровнемер и проточный плотномер.** Воллохин Б. З., Измерит. техника, 1958, № 1, 40—42

Уравнемер представляет собой устройство, состоящее из реверсивного электромотора, связанного с баббаном, на который намотан трос с поплавком на конце. Во время работы прибора происходит периодич. колебательный процесс «ощупывания» измеряемой границы двух сред. Передача показаний и автоматич. регистрация измеряемого уровня осуществляется применением индукционного дифференциально-трансформаторного датчика, связанного со вторичным прибором типа ЭПД. Прибор применяется на катализаторной ф-ке Ново-Грозненского нефтеперерабатывающего з-да для автоматич. регистрации уровня шарикового катализатора в проточной линии. Общий предел измеряемого уровня 100 см. Точность при тарировке составляет  $\pm 1$  см. Проточный компенсационный плотномер с контактно-преобразовательным устройством состоит из изогнутой чувствительной трубки квадратного сечения, соединенной с подводной линией. При изменении уд. веса протекающей жидкости изменяется первоначальная балансировка чувствительной трубки, что ведет к замыканию соответствующих контактов. При замыкании тех или иных контактов через промежуточные устройства включается реверсивный двигатель, который, изменяя натяжение пружины, приводит измерительное устройство в первоначальное уравновешенное состояние. Угол закручивания оси двигателя фиксируется индукционным датчиком и передается на вторичный прибор, шкала которого проградуирована в единицах уд. веса. Испытания опытного образца плотмера в лаборатор. условиях показали, что при общем диапазоне измерения от 0,700 до 0,800 г/см<sup>3</sup> чувствительная система уверенно реагирует при изменении плотности заполняющего ее продукта на 0,001 г/см<sup>3</sup>. Приводятся схемы приборов, подробное описание конструкции и принципа действия.

М. Людмирский

**61273. Регулятор расхода типа ротаметр.** Рябченко В. В. В сб.: В борьбе за техн. прогресс, № 2, Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 85—87

На основе расходомера постоянного перепада сделан пневматич. регулятор расхода (пневматич. часть з-да «Леннефтекип»). Регулятор применялся для регулирования расхода: щелочи в установках непрерывной рафинации, водно-солевого р-ра в этих же установках, саомаса и масла в рецептурном отделении маргаринового з-да.

М. Людмирский

**61274. Приборы, пригодные для измерения массового расхода.** Гейхардт (What's available for measuring mass flow. Gebhardt George T.), Control Engng, 1957, 4, № 2, 90—94 (англ.)

Описания и схемы новых расходомеров (Р) для измерения массового (весового) расхода жидкостей. Фирма General Electric Co. выпускает Р, в котором соосно с потоком измеряемой жидкости помещены 2 импеллера. Первый импеллер вращается синхронным моторчиком и создает закручивание потока. Второй импеллер воспринимает это закручивание и благодаря противодействующей пружине поворачивается на определенный угол, пропорциональный весовому расходу. На таком же принципе основан Р фирмы Avien. В Р фирмы Control Engineering Corp. использован жирокопич. принцип. Поток жидкости через жирокоп датчика вызывает его прецессию, измеряемую вращающимся электромагнитным датчиком, сигнал с которого снимается при помощи колец. После усиления этот сигнал передается на измеритель мгновенного расхода и, через фотоэлектрич. интегратор, на счетное устройство. Прибор применим для неомог. жидкостей. Фирма Bendix, Eclipse-Pioneer Division выпускает Р с трубой Вентури. Перепад давления измеряется трансформаторным датчиком, питаемым от плотномера. Измерителем служит мотор-генератор с обратной связью. Ультразвуковой Р разработан фирмой Maxson Engineering Corp. В этом Р под углом к трубопроводу установлены 4 кристалла датчика. Один из датчиков посылает через жидкость группу ультразвуковых колебаний частотой 10 Мгц. Противоположный ему приемный кристалл воспринимает этот сигнал и дает импульс генератору для посылки новой группы ультразвуковых сигналов. Таким образом получают серию сигналов с частотой, пропорциональной времени прохождения звука через измеряемую среду. Аналогично работают 2 других датчика, только звуковые сигналы в них направлены в другую сторону по отношению к направлению потока. В результате частота биений сигналов обоих датчиков пропорциональна разности времени прохождения звука через среду в прямом и обратном направлениях потока, т. е. пропорциональна скорости протекания измеряемой жидкости. Сигнал биений вместе с сигналом от ультразвукового плотномера подается в счетно-решающее устройство, на выходе которого включен измеритель весового расхода. Фирма Potter Aeronautical Co. изготавливает Р турбинного типа. На турбине датчика этого Р укреплен магнит, который при вращении турбинки генерирует сигнал, частота которого пропорциональна объемному расходу жидкости. Этот сигнал подается, после соответствующего преобразования, вместе с сигналом поплавкового плотномера на счетно-решающее устройство, рассчитывающее весовой расход жидкости. Аналогичный Р выпускает фирма Revere Corp. of America. В турбинном Р фирмы United Control Corp. сигнал, генерируемый датчиком, после усиления вращает синхронный моторчик, связанный переменной передачей с указателем расхода и со счетчиком. Эта передача переставляется балансирным мотором поплавкового плотномера с трансформаторным датчиком.

И. Ихлов

**61275. Объемный расходомер с большой пропускной способностью — 0,48 м<sup>3</sup>/сек.** Дабни (High-capacity P/D meters — three barrels per second! Dabney M. J.), ISA Journal, 1958, 5, № 2, 54—57 (англ.)

Содружеством трех фирм (Interstate Oil Pipe Line's, Esso Research and A. O. Smith Corp.) разработан объемный расходомер (Р) с пропускной способностью до 1600 м<sup>3</sup>/час и точностью измерения 0,1%, предназначенный для измерения расхода сырой нефти при максим. давл. 10 кг/см<sup>2</sup>. Для получения такой точности 1) требуется чтобы в измеряемом продукте не было газовых включений или взвешенных частиц; 2) расход должен поддерживаться в рабочем диапазоне Р; 3) необходимо учитывать вязкость измеря-



мой жидкости; 4) т-ра жидкости должна быть интегрирована вместе с расходом; 5) давление не должно превышать определенного предела, чтобы можно было пренебречь погрешностью от сжимаемости жидкости. Приводимые результаты испытаний и осмотра Р после пропуска через него 550 000 и 2 400 000 м<sup>3</sup> показали незначительное изменение его точности и незначительный износ его подвижной системы несмотря на то, что сырая нефть содержит абразивные примеси. Для калибровки применялись следующие методы: а) калибровка по параллельно соединенным нескольким образцовым Р; б) по мерному хранилищу объемом 48 м<sup>3</sup>; в) весовым методом с помощью резервуара и весов; г) с помощью калиброванного отрезка трубопровода и электрич. счетчиков; д) электромеханич. сравнением вращения Р с образцовыми. И. Ихлов

61276. Измерение скорости и количества протекающей жидкости, содержащей твердые вещества. Хеллинг (Meting van doorstroomsnelheden en hoeveelheden van vloeistoffen met vaste bestanddelen. Helling A.), *Bedrijf en techn.*, 1957, 12, № 288, *Electronica*, 173—175 (гол.).

Приводится описание конструкции и принципа действия электромагнитного расходомера, предназначенного для измерения скорости и расхода жидкости, содержащей взвешенные твердые в-ва.

М. Людмирский  
61277. Определение расходов жидкостей и газов в трубопроводах путем замера скорости в одной точке. Яковлев С. В., Ласков Ю. М., [Тр.] Моск. ин-та инж. гор. стр-ва, 1957, сб. 6, 58—73

Показано, что измерение расходов жидкостей и газов можно производить с помощью одной напорной трубки (Пито, ЦАГИ, Прандтля и др.), если известно положение слоя (С), движущегося со средней скоростью. Теоретически положение С определяется ф-лами:  $(y_0/r)_{\text{лам}} = 0,293$  (для ламинарного движения) и  $(y_0/r)_{\text{труб}} = 0,223$  (для турбулентного движения), где  $y_0$  — расстояние от стенки до С,  $r$  — радиус трубы. С целью проверки указанных у-ний были обработаны методом графич. интерполяции опытные данные Никурадзе по турбулентному движению в гладких трубах и в трубах с искусств. равномерно-зернистой шероховатостью. Кроме того, были проведены спец. опыты на чугунных воздуховодах диам. 200 и 250 мм, подводивших воздух к аэрофильтрам Шукиской биостанции. В результате получены следующие выводы:

1) при турбулентном движении  $y = 0,230 r$  для гладких труб и  $y = 0,235 r$  для труб с искусств. шероховатостью; 2) справедливость у-ния  $y_0/r = \text{const}$  подтверждается экспериментально; 3) положение точки средней скорости не зависит от материала, шероховатости и диаметра труб, а также от скорости потока; 4) рекомендован упрощенный метод измерения расходов по точке средней скорости, расположенной на расстоянии 0,24  $r$  от стенки. Этот метод может успешно применяться на станциях аэрации вместо обычно применяемых вставок Вентури. Описана также методика определения средней скорости в проводившихся опытах. Б. Сумм

61278. Возможные погрешности дроссельных расходомеров. Гесс (Common troubles with head flowmeters. Gess Louis), *ISA Journal*, 1958, 5, № 2, 58—61 (англ.).

Приводятся основные источники погрешностей измерения расхода плоскими диафрагмами и дифманометрами, в том числе: погрешности от неправильной установки диафрагмы, неправильного присоединения импульсных линий, неправильной установки уравнительных сосудов, неправильной прокладки импульсных линий (образование газовых или жидкостных

пробок), неправильного кол-ва Hg в дифманометре и загрязнения минусового стакана дифманометра. Приводятся рекомендации по устранению указанных погрешностей.

И. Ихлов  
61279. Напорные указатели скорости. Тросколянский (Prędkościomierze piętżące. Troskołański Adam Tadeusz), *Pomiary, automat, kontrola*, 1957, 3, № 7, 267—272 (польск.).

Произведено сравнение физ. основ действия и характерных свойств двух часто встречающихся на практике способов измерения местной скорости движения потока жидкости: а) с помощью гидрометрич. крыльчатки и б) посредством напорных устройств (НУ) типа трубки Пито и ее модификаций (трубок Прандтля, Дарси, Баумгартена и др.). Обосновываются преимущества и универсальность НУ, классифицируемых как трубчатые, цилиндрич., шаровые и пальцевые. Приведены схемы и краткие описания различных НУ, ф-лы расчета скорости потока, данные о влиянии на замеры вязкости, турбулентности и пульсаций жидкости, пределы точности замеров и источники возможных ошибок. Библ. 15 назв.

Ю. Скорецкий  
61280. Одновременное автоматическое измерение температуры в 100 точках. Ше (La mesure simultanée et automatique de 100 températures. Chaye A.), *Mesures et contrôle industr.*, 1957, 22, № 246, 889—899 (франц.; рез. англ.).

Подробно описана схема для одновременного измерения т-ры урановых стержней в эксперим. реакторе EL 3. 100 Cu-константановых термопар присоединены к однополюсному переключателю, вращающемуся со скоростью 0,5 об/сек. С помощью электронной схемы сигналы от термопар усиливаются, преобразуются и поступают на электронно-лучевую трубку с длительным послесвечением, на экране которой они фиксируются в виде ста линий, имеющих длину, пропорциональную т-ре стержней. В схему прибора включена термопара, поддерживаемая при постоянной т-ре и дающая эталонную линию на экране, мостик для автоматич. компенсации т-ры холодных спаев и тройная система сигнализации т-ры (предварительный сигнал, тревога и максимально допустимая т-ра стержня) с помощью неоновых лампочек. Прибор может применяться также для одновременного измерения других физ. величин, которые можно преобразовать в электрич. Прибор имеет небольшие габариты и позволяет оператору легко следить за т-рой стержней.

З. Ханмский  
61281. Разработка и применение физических методов измерения в американской химической промышленности. Отчет о поездке в США. Кох (Die Entwicklung und Anwendung physikalischer Meßmethoden in der amerikanischen chemischen Industrie. Bericht über Eindrücke von einer Studienreise in den USA. Koch O.), *Chem.-Ingr-Techn.*, 1958, 30, № 3, 181—187 (нем.; рез. англ., франц.).

Приводятся принципиальные схемы и краткие описания новых приборов и методов измерения, применяемых в хим. пром-сти США: а) регистрирующего дифференциального рефрактометра с приведением схемы его применения для регулирования колонны дисцилинации (фирма Consolidated Electrodynamics Co.); б) УФ-колориметров (фирмы Du Pont и фирмы Applied Physics Co.); в) регистрирующего спектрофотометра (фирмы Applied Physics Co.) для определения цветности продуктов; данные спектрофотометра получают в виде двоичных чисел, наносимых на перфокарты для дальнейшей автоматич. обработки; г) газового хроматографа (Perkin Elmer Corp.); д) электролитич. анализатора влажности газов, способного определять конц-ию H<sub>2</sub>O, равную 10<sup>-6</sup>; е) ультразвукового расходомера; з) роман-спектрометра с двойным

зеркальным монохроматором высокой светосилы, мало чувствительного к рассеянию от незначительной мутности измеряемой среды; ж) устройств для измерения ядерноманнитного резонанса (ЯМР) и парамагнитного электронного резонанса (ПЭР). Приведены диаграммы ЯМР различных атомных ядер при частоте 5 Мгц и резонансы протонов в этиловом спирте. Показано применение ПЭР для определения радикалов в облученных рентгеновскими лучами пластмассах (органич. стекло и полистирол). И. Ихлов

**61282. Контроль содержания хлористого калия в производственных щелоках по естественной  $\beta$ -радиоактивности  $K^{40}$ .** Забродин Н. И., Туркин Б. П., Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 104—108

Приводится подробное описание метода контроля содержания KCl в производственных щелоках по естественной  $\beta$ -активности  $K^{40}$ . Измерительная проточная камера представляет собой параллелепипедо-видный сосуд, в одной или двух стенках которого закреплены счетчики (типа СТС-6 или АС-2). Импульсы, снимаемые со счетчиков, дифференцируются и усиливаются усилителем, расположенным непосредственно на камере-датчике. Для согласования выхода первичного усилителя с дальнейшей регистрирующей схемой применен катодный повторитель, размещенный также на измерительной камере. Далее импульсы поступают на амплитудный дискриминатор, где преобразуются в прямоугольные импульсы определенной амплитуды и формы. Дальнейшее усиление и формирование происходит в унивibrаторе, который выдает стандартные прямоугольные импульсы с амплитудой  $\sim 100$  в. Отформированные импульсы поступают в схему измерителя скорости счета, где интегрально усредняются во времени и преобразуются в сигнал постоянного напряжения, пропорциональный частоте следования импульсов. Схема с автоматич. компенсацией фона содержит два таких канала, по одному из которых передается регистрируемое излучение и фон измерительной камеры, по другому — фон компенсационной камеры. В настоящее время модель прибора проходит эксплуатационные испытания на Березниковском калийной комбинате. Приводятся схемы прибора, анализ погрешностей, метод градуировки, защиты от коррозии и т. п. М. Людмирский

**61283. Новое электрохимическое устройство «солон» для разнообразного применения.** Айзберг, Гарсен (Le solon nouveau dispositif électrochimique aux applications multiples. Aisberg E., Garcin J.), Toute radio, 1957, № 219, 337—341 (франц.)

Краткое популярное описание датчиков, основанных на использовании поляризационных, электрокинетич. и электроосмотич. явлений в р-рах электролитов. Каждый датчик состоит из двух сообщающихся камер с Pt- или Ag-электродами в камерах и соединяющем их канале. Сконструированный на этом принципе чувствительный микроанометр имеет вид плоской коробки с гибкими днищами из пластмассы (мембранами), герметически закрывающими 2 камеры. Концентрация р-ра в одной из камер в 50 раз превышает конц-ию в другой камере. На сетчатые Pt-аноды в каждой камере и кольцевой катод в соединительном канале подается напряжение от внешнего источника постоянного тока (0,9 в). Величина тока (при неизменной т-ре) определяется скоростью диффузии ионов йода. Изменение давления на мембраны существенно изменяет диффузионный ток: от 40 мкА при скорости 0,001 см<sup>3</sup>/сек до 300 мкА при скорости 1 см<sup>3</sup>/сек. Ток измеряется микроамперметром, градуированным в единицах давления. Закон изменения тока в функции давления определяется формой и расположением электродов. Частота импульсов не должна превышать 200 гц вследствие инерционности датчиков. Аналогич-

ные датчики построены путем использования принципов электрофореза и электроосмоса и применены в качестве элементов счетных устройств, усилителей мощности выходных сигналов или измерителей звукового давления.

**61284. Новый тип автоматического титратора.** Манасси (Un nuovo tipo di titolatore automatico. Manassi Virgilio), Strum. e automaz., 1957, 5, № 11, 461—462 (итал.)

В описанном автоматич. титраторе, с целью повышения точности измерения, подача реагента вблизи конечной точки титрования автоматически замедляется включением реле времени. Е. Стефановский

**61285. Определение растворенного кислорода в воде для питания паровых котлов.** Беррини (La misura dell'ossigeno disciolto nell'acqua di caldaia. Berri Tullio), Strum. e automaz., 1957, 5, № 11, 485—487 (итал.)

Описан электрокондуктометрический анализатор фирмы Cambridge Instrument Co Ltd. для определения содержания O<sub>2</sub> в котловой воде. Водород, полученный в специальном электролизере, выдувает O<sub>2</sub> из контролируемой воды и переносит его в электрохим. ячейку, в которой он поглощается раствором гидразина, изменяя электропроводность последнего. Шкала прибора 0—0,001% O<sub>2</sub>. Н. Соловьева

**61286. Ультразвуковой датчик для лабораторий и промышленности.** Тромлер (Ultraschallgeber für Laboratorium und Industrie. Trommler Herbert), Chem. Technik, 1957, 9, № 4, 213—220 (нем.)

**61287. О системе сопло — заслонка, используемой в пневматических регуляторах и преобразователях.** Савараги, Йонэдзава (On the flapper-nozzle system used for pneumatic controller and converter. Sawaragi Yoshikazu, Yonezawa Yoo), Proc. 6th Japan Nat. Congr. Appl. Mech., 1956, Tokyo, 1957, 419—423 (англ.)

Сообщается о эксперим. исследовании зависимости статич. характеристики системы сопло — заслонка от размеров дросселя постоянного сечения и сопла, а также от величины зазора между заслонкой и соплом. В результате обработки опытных данных получены эмпирич. ф-лы для коэф. расхода при истечении воздуха через дроссель и сопло. Установлено также, что у-ние статич. характеристики, выражающее давление перед соплом в функции от зазора между соплом и заслонкой, находится в хорошем соответствии с эксперим. данными, причем длина соплового канала не оказывает существенного влияния на максим. величину коэф. усиления системы. Приведены графики, позволяющие по размерам системы (внутренний и наружный диаметры дросселя и сопла, а также длины их каналов) определить коэф. усиления и длину прямолинейной части статич. характеристики. Б. Суки

**61288. Реле времени для термических печей.** Задунайский В. Я. В сб.: В борьбе за техн. прогресс. № 2, Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 73—76

Схема и краткое описание реле времени, разработанного для программного регулирования т-ры термич. печей. М. Людмирский

**61289 П. Регулирование нейтронного реактора.** Зинн, Брилл (Control device for a neutronic reactor. Zinn Walter H., Brill Thomas) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2779728, 29.01.57

Предлагается система автоматич. регулирования нейтронного реактора (Р), поддерживающая мощность Р в установленных пределах. Датчиком системы является заполненная трехфтористым бором цилиндрич. ионизационная камера с центральным электродом, уста-

новленная измеримо-зеркальной чувствительностью, очередь, Измерительной камерой метра осущ-ной мощно-соответств-нулевого м-менты, на-мощности-вается и-управляю-ном напр-стержня-шкалы у-служащие-при резки-на электр-занием ос-ванометра-что обесп-при откл-При боль-цесс име-

61290 П.

Янко  
Andr  
Oil Co.]

Для ук-ся жидко-обычного-поный, ц-его так, вер-хней. ренного-вается хо-ных жид-

61291 П.

meter.  
Inc.] П.

Предла-измерени-газа чер-де давле-кольным-продавля-прибора-также с-как врем-ту плот-устройст

61292 П.

Ступ  
Stoo  
leum C

Предл

фракци-виях т-заданно-точки о-в дейст-тот же и-ношени-61293 П-bustib-[Facto-23.10.3

18 ХИМИ



повленная внутри Р. Величина ионизационного тока, измеряемого по компенсационной схеме с помощью зеркального нуль-гальванометра, пропорциональна интенсивности нейтронного облучения, которая, в свою очередь, пропорциональна мгновенной мощности Р. Измерительный прибор соединяется с ионизационной камерой коаксиальным кабелем. Настройка гальванометра осуществляется таким образом, чтобы при заданной мощности зайчик находился в нулевом положении, соответствующем середине шкалы. Справа и слева от нулевого положения на шкале установлены фотоэлементы, на которые попадает зайчик при отклонении мощности Р от заданного значения. Фототок усиливается и используется для включения реле, которые управляют электромоторами, перемещающими в нужном направлении кадмиевый стержень; от положения стержня зависит скорость цепной р-ции. На краях шкалы установлены дополнительные фотоэлементы, служащие для включения аварийной сигнализации при резких изменениях мощности Р. Подробно описана электрич. схема измерительного устройства (с указанием основных параметров). Чувствительность гальванометра  $0,3 \cdot 10^{-8}$  а на 1 мм перемещения зайчика, что обеспечивает включение управляющих двигателей при отклонении мощности Р на  $\pm 0,5\%$  от заданной. При больших начальных отклонениях переходный процесс имеет характер затухающих колебаний. В. Сумм

61290 П. Указатель уровня раздела. Янкосек, Янкосек (Interface level indicator. Jancosek Andrew T., Jancosek Andrew, Jr) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2767586, 23.10.56

Для указания уровня раздела двух несмешивающихся жидкостей в закрытом сосуде предлагается внутри обычного смотрового стекла поместить прозрачный, полый, цветной поплавок, вывешенный грузом внутри его так, что он плавает в нижней жидкости и тонет в верхней. Диаметр поплавка ненамного меньше внутреннего диаметра смотровой колонки, чем обеспечивается хорошая видимость поплавка при слабопрозрачных жидкостях.

И. Ихлов  
61291 П. Плотномер для газов. Смит (Gas densitometer. Smith Norman J.) [American Meter Co., Inc.]. Пат. США 2783641, 5.03.57

Предлагается плотномер для газов, основанный на измерении времени истечения определенного объема газа через отверстие при постоянном (малом) перепаде давлений. Проба газа засасывается в прибор колоночным или сифонным устройством, которое затем продавливает этот газ через отверстие. Цикличность прибора определяется пневматич. таймером, который также служит для измерения времени истечения. Так как время истечения обратно пропорционально квадрату плотности газа, то предусмотрено спец. рычажное устройство, извлекающее квадратный корень.

И. Ихлов  
61292 П. Регулирование температуры процессов. Ступс, Фокс (Process temperature control. Stoops Forrest D., Fox Jack J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2758793, 14.08.56

Предлагается схема регулирования т-ры в колоннах фракционной дистилляции, причем в нормальных условиях т-ра регулируется по показаниям термопары в заданной точке. При отклонении т-ры вспомогательной точки от нормы на определенную величину вступает в действие второй регулятор, который воздействует на тот же клапан через ограничивающее реле и реле соотношения.

И. Ихлов  
61293 П. Указатель горючих газов. Томпсон (Combustible gas detector. Thompson Norman J.) [Factory Mutual Research Corp.]. Пат. США 2768069, 23.10.56

Предлагается термохим. индикатор горючих газов, отличающийся тем, что чувствительный элемент прибора состоит из двух цилиндров из изоляционного материала, на которых нарезана двухходовая резьба. В одну резьбу уложена обмотка подогрева, а в другую — термочувствительное сопротивление. Один из цилиндров покрывается каталитич. активным в-вом, а другой — не активен. Предполагается, что таким образом можно увеличить срок службы чувствительных элементов при работе при высоких т-рах вследствие уменьшения мощности тока, потребляемой термочувствительными сопротивлениями.

И. Ихлов  
61294 П. Сменный чувствительный элемент к магнитному газоанализатору. Науман (Austauschbares Hitzdrahtsystem für magnetischen Sauerstoffmesser. Naumann Alfred) [Siemens & Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 962295, 18.04.57

Предлагается конструкция легкозаменяемого чувствительного элемента к магнитному газоанализатору. Чувствительный элемент состоит из Pt-проволоки, закрепленной в держателе и смонтированной в патроне с ключом, позволяющим правильно установить нити по отношению к полюсным наконечникам магнита. Патрон крепится в приборе винтами.

И. Ихлов  
61295 П. Непрерывное измерение летучести. Джейкобс, Вильямс (Continuous volatility determination. Jacobs Robert E., Williams Cecil E.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2782628, 26.02.57

Описан прибор для непрерывного автоматич. измерения летучести различных жидкостей (Ж). Из коллектора с помощью дозирочного насоса производится непрерывный отбор Ж в кол-ве  $60 \text{ см}^3/\text{сек}$ . Далее жидкость направляется в изготовленный из нержавеющей стали змеевик, полностью погруженный в масляную баню с электрообогревом и терморегулятором. Сечение змеевика должно быть достаточно мало, чтобы в змеевике не происходило разделения пара и Ж, а длина змеевика должна быть достаточно велика, чтобы при заданной скорости течения Ж обеспечить нагрев ее до необходимой т-ры. Из змеевика Ж поступает в полностью погруженный в баню вертикальный цилиндрич. сепаратор, из которого Ж сливается в сборник. Уровень Ж в сепараторе поддерживается с помощью поплавкового регулятора. Давление Ж в сепараторе измеряется манометром и используется в качестве входного импульса для регулятора расхода, воздействующего на клапан, установленный перед точкой отбора пробы. Пары из сепаратора отводятся в атмосферу через стеклянный змеевик, также погруженный в баню. Сечение змеевика выбирается достаточно большим, чтобы в сепараторе не происходило повышения давления вследствие накопления паров. В то же время при измерении летучести бензина кол-во отводимых паров должно быть такого же порядка, как в бомбе Рейда. Описанный прибор может быть использован для определения небольших конц-ий спирта в воде, содержащей дополнительные примеси, напр., жиры. Чувствительность прибора составляет при этом  $0,1\%$ , а запаздывание — 10 мин. при изменении конц-ии спирта на  $1\%$ .

В. Сумм

См. также: Определение плотности шлама по поглощению  $\gamma$ -излучения 61766. Электромагнитный ротационный вискозиметр для р-ров 60607. Автоматич. измерение влажности сыпучих огнеупорных масс 61694. Определение содержания ароматич. углеводородов путем измерения диэлектрич. проницаемости 62284, 62292. Применение масс-спектрометрии в нефтяной пром-сти 62287. Автоматич. фотоэлектрический колориметр для нефтепродуктов 62291. Применение пламенной фотометрии для определения кальциевых солей в соках и продуктах сахарного произ-ва 62496. Дистанционное





$\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{RO}$  ( $\text{R} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) с таким же соотношением компонентов, что и в исходном сплаве. Изменение состава сплава отражалось на соотношении толщины отдельных слоев окалины. Авторы связывают с этим наблюдавшуюся зависимость общей скорости окисления ( $v$ )  $\text{Fe-Mn}$ -сплавов от состава. Кривые  $v$  — состав, полученные на воздухе, обнаруживают минимум при  $\sim 27\%$   $\text{Mn}$ , аналогичные кривые, полученные в атмосфере водяных паров, обладали максимумом. На основании гравиметрич. испытаний, проводившихся при  $t$ -рах  $650$ — $1000^\circ$ , установлена параболич. зависимость для кинетики окалинообразования. Установлено, что температурная зависимость  $v$  сплавов может быть выражена ур-нием Аррениуса.

А. Шаталов

**61306.** Состав и структура окалины на железоникелевых сплавах. Иванова М. А., Ипатьев В. В., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 227, 59—76

Изучение структуры окалины  $\text{Fe-Ni}$ -сплавов, содержащих 10, 15, 25, 40, 50, 70, 80 и 90%  $\text{Ni}$  и окисленных сухим воздухом или  $\text{CO}_2$  при  $800$ — $1000^\circ$  при длительности испытания 40—120 час., показало, что окалина сплавов с содержанием  $\text{Ni}$  10—15% имела два слоя. Очень хрупкий внешний слой не содержал совсем  $\text{Ni}$  и распадался, в свою очередь, на 3 слоя  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ . Внутренний слой прочно связан с металлич. основой и также имел сложную структуру. Внутренняя часть его состоит из  $\text{FeO}$  и включения неокисленного металлич.  $\text{Ni}$  в кол-ве, значительно превосходящем его содержание в исходном сплаве. Особенностью структуры окалины на сплаве с 25%  $\text{Ni}$  является отсутствие во внешнем ее слое вюститной фазы, если окисление производится сухим воздухом. Внутренний гетерог. слой окалины содержал  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и металлич. включения (с преобладанием  $\text{Ni}$ ). Наружний слой окалины сплава с 40%  $\text{Ni}$  образован  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , за которым располагается шпинельная фаза  $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , внутренний слой ее также содержал металлич. включения  $\text{Ni}$ . Сплавы с содержанием  $\text{Ni} > 40\%$   $\text{Ni}$  дают наружные слои окалины шпинельной фазы  $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Толщина этого слоя убывает при переходе к более богатым сплавам за счет увеличения доли внутреннего слоя  $\text{NiO}$ . В результате изменений структуры окалины при переходе к более высоколегированным  $\text{Fe-Ni}$ -сплавам скорость окисления ( $V$ ) уменьшается в особенности сильно после добавления первых 25—30%  $\text{Ni}$ . Такое снижение  $V$  объясняется замедленной диффузией  $\text{Fe}$  и  $\text{O}$  вследствие обеднения содержания  $\text{Fe}$  в пограничном слое и, с другой стороны, благодаря экранирующему действию  $\text{Ni}$ -зерен, затруднявших встречную диффузию.

А. Шаталов

**61307.** К кинетике окалинообразования на сплавах железа с хромом при высоких температурах в атмосфере водяного пара. Структура и состав образующейся окалины. Ипатьев В. В., Сибирская В. В., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 227, 5—47

Изучалось влияние добавок  $\text{Cr}$  и  $\text{Mo}$  на структуру окалины и скорость окисления при  $660$ ,  $800$  и  $900^\circ$  чистым водяным паром без примеси воздуха сталей, содержащих 3—30%  $\text{Cr}$ , и сталей с 3%  $\text{Cr}$  и 0,5%  $\text{Mo}$ . Исследования показали, что скорость окисления  $\text{Cr}$ -сталей чистым водяным паром соответствует параболич. закону с величиной константы  $k$  тем меньшей, чем выше содержание  $\text{Cr}$  в стали (при относительно невысоких  $t$ -рах). Добавка 0,5%  $\text{Mo}$  к 3%  $\text{Cr}$ -стали не оказывала влияния на кинетику ее окисления. В интервале  $t$ -р  $> 1000^\circ$   $\text{Fe}$ -армко и  $\text{Cr}$ -сталь окисляются водяным паром практически с одинаковой скоростью. Значительно большую стойкость в этих условиях обнаружила 30%-ная  $\text{Cr}$ -сталь. Температурная зависимость константы скорости окисления  $\text{Cr}$ -сталей выражается ур-нием Аррениуса с величиной кажущейся энергии активации  $E$ , закономерно возрастающей от

39,0 ккал/моль для  $\text{Fe}$ -армко до 88,1 ккал/моль для 16%  $\text{Cr}$ -стали. Исключение представляла сталь с 6%  $\text{Cr}$ , выпадавшая из установленной последовательности изменений  $E$ . Структура образовавшейся окалины на  $\text{Cr}$ -сталей зависела от процентного содержания  $\text{Cr}$ . При содержании  $\text{Cr}$  0—16% окалина содержит 3 слоя: магнетит, промежуточный слой  $\text{FeO}$ , толщина которого постепенно уменьшалась с увеличением процентного содержания  $\text{Cr}$ , внутренний, пограничный с металлом слой, хромистая шпинель  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  со включениями  $\text{FeO}$ . Окалина наиболее высоколегированной стали уже не имеет промежуточного вюститного слоя, а при добавке 30%  $\text{Cr}$  является однослойной, будучи образованной  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  за счет избирательного окисления  $\text{Cr}$ . На основании данных хим. анализа тонких слоев окалины показано, что пограничный слой металла несколько обеднен в отношении содержания  $\text{Cr}$  вследствие его выхода в шпинельную фазу. Содержание  $\text{Cr}$  в последней растет при переходе к ее границе с вюститной фазой и достигает на этой границе максимума. Наружные слои окалины вовсе не содержат  $\text{Cr}$ , неразстворимого в  $\text{FeO}$ . Механизм роста окисных пленок на  $\text{Cr}$ -сталей авторы связывают с диффузией по встречным направлениям  $\text{Fe}$  и  $\text{O}$  и лишь очень медленной диффузией  $\text{Cr}$ .

А. Шаталов

**61308.** О некоторых экспериментальных методах коррозионных исследований. Риккони (Beitrag zur Arbeitsmethode bei Korrosionsversuchen. Riccoboni Luigi), Dechema Monogr., 1956, 28, № 363—391, 292—299 (нем.)

Описан спец. прибор для полярографич. исследования кинетики саморастворения металлов и сплавов. Последние, если это возможно, расплавляются под вакуумом в кварцевом сосуде, торцовая поверхность которого затем сошлифовывается, обнажая рабочую поверхность образца. Весь прибор изолирован от окружающей атмосферы, его заполнение производится из особого резервуара исследуемым  $r$ -ром, предварительно насыщ.  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  или смесью этих газов. Устройство прибора позволяет вести отбор проб и пополнение рабочего электролита, не нарушая течения коррозионного процесса. Образец приводится во вращение мешалкой. Полярографич. определение регистрирует изменение содержания в рабочем электролите  $\text{O}_2$ , поглощаемого в процессе коррозии, и с помощью дополнительного приспособления может производиться автоматически по заданной программе. Установка пригодна для изучения окисления растворенным  $\text{O}_2$  неорганич. или органич. в-в.

А. Шаталов

**61309.** Метод определения коррозионной активности атмосферы. Томашов Н. Д., Беруктис Г. К., Тр. ин-та физ. химии, АН СССР, 1957, вып. 6, 50—55

Результатами 5-летних испытаний на коррозионных станциях АН СССР установлено, что несмотря на различные климатич. характеристики коррозионная активность атмосферы приморского (Батуми) и сельского (Звенигород) районов примерно одинакова, в то время как атмосфера северного приморского района (Баренцево море) является значительно более агрессивной, несмотря на более низкую среднегодовую  $t$ -ру и меньшее кол-во выпадающих осадков. Предположение, что средняя скорость коррозии ( $K$ ) в атмосферных условиях в основном определяется длительностью нахождения на поверхности металла пленки влаги ( $\text{ПВ}$ ), было проверено на модели ( $M$ ) микрокоррозионных элементов, которая состояла из пакета стальных и  $\text{Cu}$ -пластинок, толщиной 0,5 мм, разделенных изоляционными прокладками. Каждая из  $\text{Cu}$ -пластинок помещалась через изоляционную между двумя стальными пластинками. Рабочей поверхностью  $M$  являлась поверхность торцов металлич. и изоляционных пластин. Замеры общего коррозионного тока  $M$  показали:

1) процесс электрохим. К может протекать даже при 30–40% относительной влажности; 2) сила тока М при кратковременном летнем дожде вначале почти не изменяется (сплошная ПВ), затем сильно возрастает (утопление ПВ, увеличение скорости подачи кислоты к поверхности металла). Максим. коррозионный ток соответствует полному исчезновению ПВ, т. е. процесс К протекает во влажных продуктах К. При высушивании продуктов К сила тока М резко падает; 3) при высушивании росы сила тока М относительно невысока и мало изменяется во времени. Приводятся данные по влиянию толщины ПВ на силу коррозионного тока М. Указывается на область применения М при исследованиях (напр., эффективности защиты лакокрасочными пленками, летучими замедлителями К). Ф. Сломанская

#### 61310. Условия возникновения язвенной коррозии.

Хилль (Die ursächlichen Bedingungen der Lochfraßkorrosion. Hill Friedrich Wilhelm), Schiff und Hafen, 1958, 10, № 1, 29–39 (нем.).

Рассмотрены причины возникновения язвенной коррозии (ЯК) стальной обшивки во внутренних помещениях танкеров. Установлено, что причиной ЯК днища с внутренней стороны являлась утечка постоянных токов из установок, расположенных внутри танкера. Приведены данные лабор. исследований и электрич. измерений. М. Кристаль

#### 61311. Особо важное значение проблемы коррозии в Венесуэле. Ландерс (Venezuelas corrosion problem is a special one. Landers Charles R.), Petrol. Engr., 1957, 29, № 12, D28–D31 (англ.).

Отмечается, что специфич. условия климата крайне осложняют проблему коррозионной защиты нефтяных и газовых трубопроводов в Венесуэле В период дождей, когда имеет место наиболее интенсивная коррозия, большинство трубопроводов недоступно осмотру, в сухой же период скорость коррозии снижается до такой степени, что определить ее затруднительно и часто даже невозможно. Наиболее широко применяемая защита состоит в установке опор, обычно из бетона, которые препятствуют контакту надземного трубопровода с почвой. Приведен расчет опорных стоек и правила их установки. В случае подземных трубопроводов, последние защищаются одним из видов стандартных покрытий. Катодная защита чрезвычайно лимитирована вследствие высокой сопротивляемости почвы. В. Лукинская

#### 61312. Подземная коррозия. Часть I. Механизм коррозии металлов в почве. Романов (Underground corrosion. Part 1. Corrosion mechanism of metals in soil. Romanoff Melvin), Corros. Technol., 1958, 5, № 1, 5–9 (англ.; рез. нем., франц.).

Обзор 45-летней работы Бюро Стандартов США по исследованию подземной коррозии обычной стали, низколегированных марок сталей различного состава, а также различных чугунов. Исследованиями установлена зависимость глубины питтинга (П) от величины образцов. Так как в отдельных почвах, дающих одинаковые весовые потери образцов, П может резко отличаться, был сделан вывод, что скорость коррозии металлов определяют хим. и физ. свойства почвы. Предложена эмпирич. ф-ла скорости роста П, которая имеет линейную зависимость. Для различных почв были высчитаны постоянные, входящие в эту ф-лу. Установлено, что значения коэф. получаются наиболее точными для образцов, подвергшихся испытанию 5,3 года. Характерные кривые изменения скорости роста П получаются для 4 видов почв, характеризующихся степенью аэрации. Низколегированные стали имеют больший начальный П, однако с течением времени скорость роста его уменьшается быстрее, чем для обычных сталей, так что после 13 лет эксплуатации низколегированные стали имеют уже менее глубокий

П, чем обычные стали. Показана зависимость стойкости низколегированных сталей от содержания Сг и Мо. Зольные почвы дают результат несколько отличный от других почв. Рассмотрено влияние добавок Си. Низколегированных сталей обычная хромистая сталь подвержена тяжелому П. Полностью стойки стали с большим содержанием Сг и Ni с добавками Мо. Отмечается склонность Сг при содержании > 6% ускорять образование П. Улучшение стойкости чугунов достигается добавлением Ni или Ni с Сг. В. Пригул

#### 61313. Коррозионная активность нитрато-нитритного расплава. Гурович Е. И., Штокман Г. Д., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 10, 1547–1552

Приведены результаты испытаний образцов из сталей: ОХНЗ-М (I), 12Х2ФБ (II), Х5ВФ (III), Х18Н9Т (IV), 12МФХ (V), 12ХМФ (VI) и железа «Армко» в расплаве нитрато-нитритной смеси при 500, 550 и 600°. Кроме того, представлены результаты испытаний I, V, VI в том же расплаве с добавкой 2%  $K_2Cr_2O_7$ , применяемого в качестве замедлителя коррозии. Указан хим. состав испытанных сталей. После каждого цикла испытания проводился анализ расплава на содержание Сг и Fe, а для сталей, содержащих Ni и Мо, дополнительно на эти элементы. Испытание II показало, что она непригодна для использования при работе с нитрато-нитритным расплавом уже при 500°. III (двухплавок) пригодна для работы в этом расплаве до 550°. V и VI при периодич. опытах оказались нестойкими в данном расплаве при 500 и 600°. Однако непрерывное длительное испытание показало относительно небольшие коррозионные потери. Испытание сталей, содержащих никель — I и IV, выявило полную пригодность этих металлов для работы с нитрато-нитритным расплавом до 600°. Экспериментом установлено также, что железо «Армко» совершенно не пригодно для работы с данным расплавом. Добавление  $K_2Cr_2O_7$  в расплав снижает коррозионную стойкость сталей. Испытание Ni, W и Мо как возможных составляющих сталей показало, что Ni совершенно устойчив, а Мо и W весьма неустойчивы в данном расплаве. А. Тумовский

#### 61314. Исследование коррозии подогревателя воды электроцентрали. Схоффе (Examen d'un cas de corrosion dans un réchauffeur d'eau d'une chaudière de centrale électrique. Schoofs J.), Bull. mens. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 83, 436–438 (франц.).

Приведено исследование коррозии (К) шестисекционного трубчатого нагревателя, каждая секция которого состояла из 80 трубок диам. 18 мм, длиной 3185 мм, изготовленных из нагартованной латуни «70–30» и отожженных. Условия работы нагревателя: а) питание паром под давл. 1 атм при 285°; б) поступление воды под давл. 13 атм при 125° в) т-ра отходящей воды 150°; г) расход воды 120 т в час; д) средняя скорость воды 1,63 м/сек; е) содержание в воде растворенного кислорода и следов аммиака. Установлено, что в ряде случаев разрушение носит характер эрозии, обусловленной резким изменением направления движения воды, а в некоторых случаях относится к типу кавитации, обусловленной специфичкой движением паро-водяной эмульсии, удаляющей с поверхности латуни защитный слой продуктов К и вызывающей поэтому интенсивную К стенок трубок. Внутренняя поверхность трубок оказалась покрытой тонким слоем окисла железа коричневого цвета. При удалении этого слоя обнаруживались зоны К — эрозии или К — кавитации без существенного обесцинкования. Травлением с помощью  $HNO_3 + H_2SO_4$  удалось выявить под окисно-железным слоем черный слой окиси меди и обесцинкованный слой в контакте с основным металлом. Однако, имело место медленное обесцинкование с окислением Си, выделяющейся из латуни в результате со-



местного действия повышенной т-ры и растворенного  $\text{CO}_2$ . С целью предотвращения этих явлений рекомендован ряд мероприятий.

И. Шварц  
61315. Коррозия паровых труб из котла теплоэлектростанции и меры борьбы с коррозией. Жэньминь дань, 1957, № 13, 5—11 (кит.).

61316. Защита от коррозии установок и оборудования в нефтяной и химической промышленности. Футнер (Protection of plant and equipment in the petroleum and chemical industries. Footner H. B.), Petroleum, 1957, 20, № 11, 422 (англ.).

Перечислены факторы, обуславливающие коррозию установок и оборудования в нефтяной и хим. пром-сти, такие как атмосферные условия, контакт с хим. средами, влияние почвы, морской воды и др. Указывается, что в США широкое распространение для защиты от коррозии получили покрытия красками на основе синтетич. смол. Внутреннюю поверхность резервуаров, перевозящих высокоактивные бензины, рекомендуется покрывать слоем эпоксиэмоляной краски толщиной 5—7 мм. Для защиты внутренней поверхности применяют замедлители коррозии, цементирование, опинковку. Для обработки внешней поверхности подземных и подводных трубопроводов рекомендуются покрытия из пека каменноугольной смолы или битума, содержащего 25—30 вес. % инертного наполнителя; эти покрытия упрочняются войлоком из стекловолокна, смешанного с синтетич. смолой.

Г. Марголина  
61317. Коррозия нефтеперерабатывающего оборудования и применение титана. Кокубу, Каван, Кэйкиндзюку дзидай, 1957, № 278, 28—37 (японск.).

61318. Коррозия в производстве ядерной энергии. Харборн (Corrosion in nuclear power production. Harbourn B. L.), Corros. Prevent. and Control, 1958, 5, № 1, 43—48 (англ.).

Воздух, вода,  $\text{CO}_2$ -газ и металл. Na, применяемые для охлаждения ядерных реакторов, сильно корродируют U, Th и Pu (уже при 200°), даже наименее агрессивный охладитель ( $\text{CO}_2$ ) корродирует U со скоростью 0,076 мм/год. В результате длительных испытаний для реакторов, охлаждаемых  $\text{CO}_2$  (т-ра 400°), был рекомендован сплав Магнокс Е состава (в %): Be 0,05, Ca 0,1, Al 1,0, Mg — остальное, который не разрушался во влажном  $\text{CO}_2$  при 615° в течение 2500 час. В сухом  $\text{CO}_2$  при 550° устойчив и чистый Mg. Магнокс Е расстрескивается при сварке. Для устранения этого недостатка содержание Ca в новом сплаве Магнокс С снижено до 0,05%. Средняя скорость коррозии этого сплава в условиях, соответствующих наиболее жесткому режиму работы реактора, составляла 0,125 мкм/год. Результаты эксплуатации реакторов в Колдер-Холле (12 и 9 месяцев) подтвердили хорошие антикоррозионные, механич. физ. и ядерные свойства Магнокса С. Воспламенение этого сплава в среде  $\text{CO}_2$  в статич. условиях происходит при 640°, а при протоке  $\text{CO}_2 > 700^\circ$ . В реакторах, охлаждаемых Na (800°), коррозия может развиваться путем растворения твердого металла в жидком, путем образования твердого р-ра жидкого металла в твердом, путем межкристаллитного проникания жидкого металла в твердый металл и путем образования интерметаллич. соединений и хим. соединений. Под действием жидкого Na углеродистые стали обезуглероживаются, а при длительном контакте — растворяются. Ni и Cr избирательно удаляются Na из нержавеющей стали при  $> 650^\circ$ . Содержание кислорода в Na не должно превышать 0,003—0,070 вес. %. Наиболее пригодны Nb, V и Ta. Для очистки Na-охлаждителя часть потока его пропускают через Zr или Ti, поглощающие кислород; фильтруют жидкий Na при  $\sim 150^\circ$  для отделения нерастворимой при этой т-ре  $\text{Na}_2\text{O}$ ; добавляют к Na небольшие кол-ва Mg, Ca или Ba, связывающие кислород и отфильтровывают

полученные окислы. В водоохлаждаемых реакторах (260—325°, 140 атм) в их активной зоне можно заменить Zr и нержавеющей стали; при этом Zr поглощает нейтроны в 15 раз меньше. На основании ряда исследований создан сплав, более устойчивый чем чистый Zr, который содержит (в %): Sn 1,5, Fe 0,12, Cr 0,10, Ni 0,05, N<sub>2</sub> < 50 мг/кг, Zr — остальное. А. Мамет

61319. Коррозия в морских условиях. Болоньези (La corrosione in ambiente marino. Bolognesi Giampaolo), Riv. mecc., 1957, 8, № 159, 13—16 (итал.).

Рассматриваются вопросы, связанные с защитой от коррозии (К) судов, работающих в морских условиях. Рассматривается влияние прокатной окалины на точечную К в этих условиях. Сталь, покрытая прокатной окалиной, корродирует на глубину в 3 раза больше, чем в случае отсутствия окалины. Со временем эта разница уменьшается и после 10 лет соотношение глубин составляет уже 1,5:1. За 10 лет воздействия на стали без прокатной окалины наибольшая глубина к 0,35 мм/год, в то время как с окалиной  $\sim 0,5$  мм/год. Для малых периодов воздействия глубина составляет в первом случае 1 мм/год, во втором — 2,5 мм/год. Отмечена особенно сильная К участков конструкций, периодически погружаемых в морскую воду и остальное время подвергаемых действию атмосферы, солнца, ветра. Отмечено ускорение К в 2—3 раза под действием морского ила.

Я. Лапин  
61320. О коррозионной стойкости металлических материалов при воздействии некоторых химических веществ. Исобэ, Исобэ (Isobe M., Isobe S.), Nogyo kikai gakkaiishi, Nogyo kikai gakkaiishi, J. Soc. Agric. Mach., Japan, 1957, 19, № 3, 109—112 (японск.; рез. англ.).

Исследовалась коррозионная стойкость малоуглеродистой стали, хромистых сталей (3 и 5% Cr), Cr-Ni-нержавеющей стали и литого чугуна. В качестве агрессивных жидкостей употребляли р-ры мочевины,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (конц-я р-ров 1 и 5%) и 20%-ный р-р  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Из резюме авторов

61321. Коррозия алюминиевых сплавов в алифатических кислотах и ангидридах с короткой цепью. Мак-Ки, Бингер (Using aluminum alloys with short chain aliphatic acids and anhydrides. McKee A. B., Binger W. W.), Corrosion, 1957, 13, № 12, 20—26 (англ.).

Лабораторное исследование коррозионной стойкости 99%-ного Al в муравьиной (I), уксусной (II), пропионовой (III) и масляной (IV) к-тах и результаты 30-летнего опыта применения Al в пром-сти показали, что в I в интервале конц-ий 0—98% Al достаточно стоек только при комнатной т-ре. В 98%-ной I он стоек и при т-ре кипения. Практически он, однако, применяется только в произ-ве Na-соли I, так как в свободной I наблюдается местная коррозия (К). В II всех конц-ий до 50° скорость К незначительна, выше всего она при конц-иях < 1% II. При кипении К очень велика, но в ледяной II, содержащей 0,2—0,3%  $\text{H}_2\text{O}$ , К незначительна. В 100%-ной II скорость К при кипении очень велика. Кривые скорости К в III и в IV имеют минимумы соответственно при 10% и 5% IV. Al широко применяется для хранения, транспорта и работы с II, III, IV и их ангидридами. Из него изготавливают баки, цистерны, змеевики, трубопроводы, вентили, реакторы, теплообменники и т. п. Большим его преимуществом является то, что он не окрашивает р-ры указанных к-т.

Ю. Аронсон  
61322. Коррозия металлов продуктами неполного окисления природного газа кислородом воздуха в присутствии окислов азота. Гудков С. Ф., Сидоров А. П., Тр. Всес. н.-и. ин-т природн. газов, 1958, вып. 3 (11), 161—169

Исследование коррозионной стойкости Cu, Al, углеродистой стали, нержавеющей стали марок 1X18H9T, X23H18 и X25T в условиях работы опытной установки для получения формальдегида (Ф) при неполном окислении природного газа кислородом воздуха в присутствии окислов азота показало, что при  $t$ -ре 10–120°, давл. 0,1–0,3 атм и продолжительности испытаний 900 час. стойки только нержавеющие стали. В дальнейшем изучалась возможность применения сталей 1X18H9T и X23H18 для изготовления подогревателя и реакционного аппарата, работающих при 650–720°. В этих условиях скорость коррозии стали 1X18H9T относительно невысока (до 0,042 г/м<sup>2</sup>час). Однако анализ выходящей из подогревателя газовой смеси на СО и СО<sub>2</sub> показал, что при применении этой стали нарушается технологич. процесс и выход Ф понижается. Приводятся данные по влиянию чистоты поверхности различно обработанной стали на изменение состава газовой смеси. Указывается, что сталь X23H18 стойка при указанных условиях и применение ее не влияет на технологич. процесс и выход Ф.

**61323.** Исследование защитных свойств металлических покрытий. Тупицын Г. И., Мхитарян Л. С. В сб.: Коррозия и защита металлов, М. Оборонгиз, 1957, 145–183

Сравнительные данные испытаний на коррозионную стойкость электролитич. покрытий Zn, Cd, Sn, Cr, Ni, а также многослойных покрытий Ni-Cr-Cu, Cu-Ni-Cr и Cu-Cr в условиях Черноморского побережья Кавказа и промышленного района (Москва) показали: 1. В условиях морской атмосферы Zn-покрытие толщиной 5 м обеспечивает защиту стали от коррозии в течение пяти лет. Cr-, Ni- и Sn-покрытия прокорродировали за 4,5 года. В течение двух лет оказались стойкими Cr-, Ni- и Sn-покрытия толщиной 20 м и выше. Коррозионностойкими в течение 4,5 лет оказались комбинации: 5 м Ni + 20–30 м Cu + 1 м Cr; 5 м Cu + 20–25 м Ni; 20 м Cu + 1 м Cr. Cr-покрытия с подслоем при сумме толщин слоев > 20 м обеспечивают хорошую защиту стали от коррозии в течение 4,5 лет, Ni-покрытия с подслоем Cu сильно разрушаются. 2. В атмосфере промышленного района Zn-покрытия толщиной 10 м обеспечивают значительно большую коррозионную стойкость, чем Cd-покрытия. Cr, Ni и Sn плохо сопротивляются коррозии даже при больших толщинах покрытий. Отмечены низкие защитные свойства всех комбинированных покрытий с суммой толщин слоев до 35 м. 3. При переменном погружении образцов в искусств. морскую воду. Cd-покрытия толщиной 10 м обеспечивают защиту стали от коррозии в течение 3 лет, а Zn-покрытия той же толщины быстро разрушаются. Хромированные, луженые, никелированные образцы плохо сопротивляются коррозии. Хромированные и никелированные с подслоем образцы при общей толщине слоев, равной 7–35 м, не обладают коррозионной стойкостью. Все комбинированные покрытия с суммой толщин слоев порядка 35 м прокорродировали в сравнительно короткий срок. 4. В проточной водопроводной воде Cd-покрытия толщиной 10 м обеспечивают защиту стали от коррозии в течение трех лет, Zn-покрытия нестойки. Cr-покрытия толщиной > 10 м, Ni-покрытия толщиной > 5 м не корродируют в течение трех лет, а Sn-покрытие толщиной 20 м корродирует. Все комбинированные покрытия с суммой толщин слоев 7–35 м защищают сталь от коррозии в течение трех лет. 5. В тумане пресной воды Zn-покрытие толщиной 5 м обеспечивает защиту стали от коррозии в течение 5 лет. Хорошее сопротивление коррозии оказывают Cr-покрытия толщиной 20 и более м, Ni-покрытия толщиной 10 и более м, Sn-покрытие толщиной < 20 м быстро корродирует. Площадь образцов с Cr-Ni, ком-

бинированным покрытием при общей толщине покрытия 20 м была поражена коррозией на 15–25%, а при толщине > 20 м — на 1–5%. Комбинированные покрытия с суммарной толщиной слоев > 20 м обеспечивают эффективную защиту стали от коррозии в течение трех лет. 6. Пассивация повышает коррозионную стойкость Cd-покрытий в 1,5–2,0, Zn — в 2–4 раза. Состояние поверхности стали перед покрытием, природа электролита не влияют на защитные свойства Zn- или Cd-покрытий. Оптимальной комбинацией покрытий является Ni-Cu-Cr. Комбинация Cu-Ni-Cr менее качественна.

**61324.** Нанесение гальванических покрытий на шарикоподшипники. Тамадзак, Киндзюку хэмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 2, 22–28 (японск.)

Приведены рецептура р-ров, режимы процессов и свойства покрытий.

**61325.** Алитирование стали. 1. Свойства алитированной стали. Уэда, Киндзюку хэмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 1, 34–37 (японск.)

**61326.** Алитирование малоуглеродистой стали. Невядомский, Здановский (Aluminiowanie stali niskowęglowej w cieplej kąpieli. Niewiadomski Cyryl, Zdanowski Antoni), Prace Inst. mech., 1957 (1958), 7, № 22, 11–19 (польск.; русск., англ.)

Исследованы методы подготовки поверхности малоуглеродистой стали перед алитированием. Установлены оптимальные условия алитирования в результате исследования влияния подготовки поверхности, температуры ванны, времени алитирования и содержания добавок (Si, Si-Zn и Si-Cu) в расплаве на пластичность Al-покрытий. Библ. 29 назв. Из резюме авторов

**61327.** Горячее лужение. Херц (L'étamage à chaud. Herz A.), Galvano, 1957, 26, № 245, 47–48 (франц.)

Описаны методы обезжиривания и травления при изготовлении жести.

**61328.** Обкладка титаном химического оборудования. Накано, Какаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 9, 596–599 (японск.)

**61329.** Применение титановой обкладки в аппаратуре для очистки нефти. Иси, Хосино, Какаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 9, 559–560 (японск.)

**61330.** Обкладка оборудования свинцом и пластмассами. Кобаяси, Ханабуса, Какаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 9, 568–571 (японск.)

**61331.** Химическое осаждение металлических покрытий. Вучкович (Hemisko izdvajanje metalnih prevlaka. Vučković Stanija), Tehnika, 1957, 12, № 4, Hem. ind., 11, № 4, 56–59 (серб.-хорв.; русск.)

Дано теоретич. обоснование и описаны способы хим. никелирования, лужения, цинкования и серебрения. Приведены способы подготовки поверхности и составы ванн.

**61332.** Химическая обработка для защиты алюминия и его сплавов от окисления. Хесс (Traitement chimique de protection contre l'oxydation, cu avant peinture, sur l'aluminium et ses alliages. Hess Claude), Corros. et anticorros., 1958, 6, № 2, 44–47 (франц.)

Приводятся данные по физ.-мех. свойствам и хим. составу Al и его сплавов, содержащих Cu, Mg, Mn (Fe и Si как примеси). Отмечается хорошая коррозионная стойкость сплава Ag 3 с 2,5–3,7% Mg и 0,2–0,5% Mn, предел прочности отожженного сплава 20–23, наклепанного 24–30 кг/мм<sup>2</sup>. Указывается, что скорость коррозии (K) Al обусловлена наличием загрязнений в металле, образованием на его поверхности местных гальванич. элементов, дифференциальной

аэрацией и являются электрохимическими. Рассматриваются процессы коррозии в атмосфере, в частности, в присутствии SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и др. Отмечается, что в присутствии SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O коррозионная скорость увеличивается. В присутствии CO<sub>2</sub> коррозионная скорость уменьшается. В присутствии H<sub>2</sub>O коррозионная скорость увеличивается. В присутствии SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O коррозионная скорость увеличивается. В присутствии CO<sub>2</sub> коррозионная скорость уменьшается. В присутствии H<sub>2</sub>O коррозионная скорость увеличивается.

**61333.** Методы исследования коррозионной стойкости металлов. Камикару, № 10, 907. Описаны методы исследования коррозионной стойкости металлов.

**61334.** Фосфорирование стали. (La phosphore de l'acier. M. J., C. (франц.))

Отмечается, что фосфорирование стали повышает ее коррозионную стойкость.

лом р-ре ф. бует меньше. Так, при ф. мой поверх. линии и т. процесс по. Отмечается, что фосфорирование повышает коррозионную стойкость стали.

го при про. ка в р-ре о. частой рег. ваемой по. даются рег. состава. Ф. под окраск. при различ. пар трени. ванными и

**61335.** Сталь. (Химико-технологический словарь. В. В. Вульф. 1958. 453, 455. Стекло, качество к. ния, в хим. и физ. сво. ликтатных ратов и др. другими м. вергаться борах за п.

**61336.** И. ствия к. special Engng, 1



аэрацией и т. п. Основными методами защиты от К являются электрохим. и хим. обработка (ХО) поверхности. Рассматривается ряд методов ХО: в цел. р-ре хромата, в фосфорнокислом р-ре, в HF (к-та), в р-ре борфтората, цел. нитратах. Указывается, что при ХО в ванне Алюдин происходит образование пленок (П), состоящих из фосфатов и хроматов Al, присутствующий в ванне F- является только ускорителем р-ции. Хим. состав полученных в этой ванне П —  $\text{PO}_4\text{Al}$ ,  $2\text{PO}_4\text{Cr} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Защитная способность таких П не ниже, чем П, полученных при электрохим. обработке. Отмечается, что при ХО Al не обнаружено даже признаков К после многих лет эксплуатации в атмосфере Парижа, содержащей сернистые соединения. После нескольких месяцев было только отмечено легкое обезвреживание ХО поверхности, вследствие чего было проведено дополнительное покрытие тонким слоем (5 м) метакрилата. Испытания в солевом тумане показали, что П, полученные в ванне Алюдин (толщина пленок 1,8 м), стойки в течение 3500 час., анодные П (толщиной 9 м) 4000 час., остальные методы защиты 275—700 час. ХО по методу Алюдин принята в Министерстве авиации Франции.

Ф. Сломанская  
61333. Металлические покрытия, нанесенные химическим путем, и их коррозионная стойкость. Ро Камикару эндзиняриугу, Chem. Engng, 1957, 2, № 10, 907—910 (японск.)

Описаны процесс хим. никелирования и свойства Ni-покрытий. М. Гусев

61334. Фосфатирование фосфатом железа. Демессе (La phosphatation par le phosphate de fer. Demesse M. J.), Corros. et anticorros., 1958, 6, № 2, 37—39 (франц.)

Отмечается, что процесс фосфатирования (Ф) в кислом р-ре фосфорнокислого железа (I) проще и требует меньше оборудования, чем обычный процесс Ф. Так, при Ф в I не требуется удалять с обрабатываемой поверхности пленки (П) окислов, ржавчины, окалин и т. п., поскольку они растворимы в р-ре. Весь процесс подготовки сводится только к обезжириванию. Отмечается, что при Ф в I происходит автоматич. регулирование отношения связанной и свободной к-ты в р-ре ванны, определяющееся кол-вом израсходованного при процессе I. Накопление нерастворимого осадка в р-ре очень незначительно и поэтому не требуется частой регенерации его. Расход I  $\sim 15 \text{ г/м}^2$  обрабатываемой поверхности. Толщина П при Ф в I легче поддается регулированию, чем при Ф в ваннах обычного состава. Ф из I применяют также в качестве подслоя под окраску. Приводятся данные по работе Ф изделий при различных типах смазки, коэф. трения, замены для пар трения бронзовых деталей стальными фосфатированными и т. п.

Ф. Сломанская  
61355. Стекло как конструкционный материал для химико-технического аппаратостроения. — (Glaset som konstruktionsmateriel vid kemisk-teknisk apparatbyggnad.) Tekn. kem. aikakaulehti, 1957, 14, № 18, 453, 455 (шведск.; рез. англ.)

Стекло, в частности боросиликатное, используется в качестве конструкционного материала в приборостроении, в хим. пром-сти и лабораториях. Приводятся хим. и физ. свойства, а также описано применение боросиликатных стекол для изготовления различных аппаратов и деталей. Преимуществом этих стекол перед другими материалами является их способность не подвергаться коррозии и возможность наблюдения в приборах за протекающими процессами. М. Голомбик

61336. Исследование пуццоланов в условиях воздействия кислот. Дойдж (Pozzolana investigations with special reference to acid attack. Doidge F. V.), N. Z. Engng, 1957, 12, № 12, 420—431 (англ.)

Установлено, что бетонные канализационные трубы в Окленде (Новая Зеландия) подвержены сильной коррозии (К), вызываемой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , образующейся в результате жизнедеятельности двух видов микроорганизмов. Одни из них выделяют  $\text{H}_2\text{S}$ , другие окисляют его до  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Рассмотрены способы предотвращения этой К. Наиболее рационально применять бетон повышенной кислотостойкости, причем с этой целью возможно применение местного сырья — пемзового песка (I), содержащего 87,15%  $\text{SiO}_2$ . Через сито 300 меш. (14 400 отв/см<sup>2</sup>) проходит 74%, а не 90%, как это требуется для гидравлич. добавок типа пуццоланов. При добавлении I к цементу в сухом виде мелкие частицы комкуются. В результате активность его мала и последняя может быть повышена путем добавления I в цемент в виде шлама с водой. При этом комки не образуются. При изготовлении образцов 20% и 30% цемента заменялось I. Кислотостойкость определялась путем испытания в 2%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 20—40 суток и измерения модуля Юнга до и после испытания. Кислотостойкость была тем выше, чем больше I вводилось в цемент.

Ю. Аронсон  
61337. Применять полиизобутилен для защиты оборудования от коррозии. Гуляев Б. Н., Жданова А. В., Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 8—9

Полиизобутилен (П) можно использовать в лесохим. и гидролизной пром-сти для защиты от коррозии аппаратуры, работающей без нагрева: мерников, сборников, емкостей для хранения продуктов. П практически пригоден для защиты емкостей под искусную к-ту всех конц-ий, получаемых на лесохим. з-дах (к 100%-ной искусной к-те П не стоек), и под формалин. П недостаточно стоек к эфирам и ацетону, поэтому защиту им аппаратов, подверженных воздействию черной к-ты и искусной к-ты (сырец), в которых содержатся примеси ацетона и эфира, рекомендуется производить лишь в порядке опыта. П рекомендуется также испытать для защиты емкостей под этерифицирующую смесь к-т в произв-ве камфары. В канифольно-экстракционной и терпентинной пром-сти П может найти лишь незначительное применение вследствие недостаточной стойкости в нефтяных продуктах и скипидаре. Приводятся данные о свойствах П, методах его нанесения и приготвления набивок из П путем пропитки р-ром его в парафине сухих асбестовых прокладок и набивок.

Т. Фабрикант  
61338. Ленты из поливинилхлорида для защиты труб от коррозии. Килберг (Polyvinyl chloride tape in corrosion mitigation programmes. Kilberg A. C.), Corros. Technol., 1958, 5, № 1, 10—12 (англ.; рез. нем., франц.)

Защита труб в сильно коррозионных условиях может быть произведена путем обертывания их лентами из поливинилхлорида на клею из каучука и синтетич. смолы. Трубы должны иметь сухую, очищ. от пыли, грязи, ржавчины, жира и масла поверхность. Желательно предварительно загрунтовать трубу, так как грунтовка, помимо подготовки поверхности, способствует лучшему удалению пыли и влаги. Однако на совершенно чистую и сухую трубу можно накладывать ленту и без грунтовки. Ленты из поливинилхлорида не рекомендуется применять для т-р  $> 82^\circ$ .

Т. Фабрикант  
61339. Антикоррозионная защита органическими покрытиями деталей грузового автотранспорта. Лукеча (Antikorošni ochrana částí silničních motorových vozidel organickými nátěry. Lukeča Pavel), Siln. doprava, 1957, 5, № 6, 26—31 (чешск.)

Приведены рекомендации по очистке поверхностей от ржавчины и окалин механич. путем (опескоструйванием), и хим. средствами (30—35%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 1—2%

бутилового спирта). Грунтовка должна быть проведена с наибольшей тщательностью и ее слой должен обладать хорошей адгезией как к металлич. поверхности, так и к покрытию. Приведены наиболее часто встречающиеся дефекты при нанесении покрытий с объяснением их причин. Дана таблица, включающая наименования покрытий и технологию обработки поверхности частей грузовой автомашины «Шкода». См. также РЖХИМ, 1957, 17842. И. Елинек

61340. О производстве новых типов щелочестойких углей и графита. Инока, Ямада (Iioka Riichi, Yamada Shigehiko), Токай дэнкеку гихо, Tokai Technol. J., 1955, 16, № 1, 28—29 (японск.)

61341. Механизм действия замедлителей коррозии и метод их применения. Фудзиси Сэйити, Кикай но кэнкю, Sci. Mach., 1957, 9, № 11, 1287—1292 (японск.)

61342. Применение парофазных замедлителей коррозии при упаковке материалов. Ямамото, Дзайрё сикан, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, 5, № 33, 346—351 (японск.)

61343. Летучие замедлители коррозии. Часть I. Классификация и техническая характеристика. Раджагопалан (Vapour phase corrosion inhibitors. Part I. Different types and performance. Rajagopalan K. S.), Bull. India Sec. Electrochem. Soc., 1958, 7, № 1, 14—23 (англ.)

Приведена классификация летучих замедлителей (ЛЗ) коррозии. Отмечается, что оценка ЛЗ производится по показателям их летучести, термостабильности, ядовитости паров, защитного действия и воздействия на цветные металлы. В частности, указывается, что испарение 1 г дициклогексиламмонийнитрита (I) обеспечивает защиту от коррозии в объеме 420 м<sup>3</sup> атмосферного воздуха. В воздушном потоке, со скоростью 30 м/мин, бумага с содержанием 0,1 г/дм<sup>2</sup> этого ЛЗ полностью теряет свою защиту только за 20 суток. Параллельно с торможением коррозии черных металлов I вызывает слабую коррозию Zn, Mg, Cd, Pb и сплавов, содержащих > 15% этих компонентов. Циклогексиламмонийнитрит разрушает лагуны, но не влияет на припой. А. Шрейдер

61344. Скорость растворения цинка в водных растворах агрессивных веществ и влияние замедлителей на уменьшение коррозии цинка. Маркович, Дуги, Рубинич (Auflösungsgeschwindigkeit und Einfluß der Inhibitoren auf die Verminderung der Korrosion von Zink in wässrigen Angriffsmitteln. Markovic T., Dugi Z., Rubinic Lj.), Werkstoffe und Korrosion, 1958, 9, № 1, 17—20 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучена скорость коррозии 99%-ного Zn в кислых (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>) и в щел. (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH) водн. р-рах при 20°. Зависимости коррозионного тока (КТ) от величины pH выражены графически и в таблицах. Приведен коэф. пересчета силы КТ на скорость коррозии в г/м<sup>2</sup> сутки. Исследовано действие Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в качестве замедлителя коррозии (ЗК) в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при pH 1,7—4,0, в HNO<sub>3</sub> при pH 1,3—3,7 и действие Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в NaOH при pH 11. Зависимость силы КТ от концентрации ЗК может быть выражена уравнением  $\lg i_0 = \lg K + l/n \lg C$ , где K и l/n — константы, а C — кол-во ЗК, добавленного на 1000 мл р-ра. Расчет дает хорошее совпадение с эксперим. данными. Ю. Аронсон

61345. Влияние кислорода на коррозию стали в водах, содержащих гексаметафосфат натрия. Исмаилов А. Г., Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1957, вып. 6, 247—255

Исследовано влияние гексаметафосфата натрия (I) на скорость коррозии (СК) стали состава (в %): С 0,1, Мп 0,36, Si 0,048, Р 0,017, S 0,037, Cr 0,14 в морской и

пресной водах применительно к условиям коррозии труб на нефтяных промыслах. Результаты опытов показали, что СК в морской воде при добавке 4 г/л I замедляется при полном погружении в 5 раз, при переменном смачивании в 40 раз и при непрерывном стекании р-ра в 1,5 раза. Наличие в морской воде H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> значительно усиливает СК при полном погружении и стекании и замедляет СК при переменном смачивании образцов. Добавка 4 г/л I к пресной воде при переменном смачивании образцов несколько замедляет СК, а в остальных условиях — несколько усиливает СК. Совместное присутствие I и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при энергичном притоке O<sub>2</sub> заметно снижает СК в пресной воде, но мало эффективно в морской воде. Полученные результаты объясняются влиянием изученных факторов на скорость кислородной деполаризации и свойства окисных пленок на поверхности металла. А. Мамет

61346. Коррозия котлов и ее предотвращение путем обработки питательной воды. I. Лэрд, Рист (Boiler corrosion and its alleviation by feedwater conditioning — (I). Laird Andrew, Reast N.), Corros. Prevent. and Control, 1958, 5, № 2, 35—38 (англ.)

Рассмотрены причины и методы предотвращения коррозии паровых котлов во время их работы и простоев. А. Мамет

61347. Предотвращение коррозии в паровых и конденсатных системах. Филден (The prevention of corrosion in steam and condensate systems. Fielden T. B.), Steam Engr., 1958, 27, № 315, 123—125 (англ.)

Рассмотрены основные вопросы коррозии (К) обратных конденсаторов под действием O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>. Перечислены применяемые методы предотвращения указанной К, причем основное внимание обращено на применение пленкообразующих аминов (ПА) — алифатич. соединений с общей ф-лой C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>2</sub>; оптимальное значение n = 16—18. ПА, адсорбируясь на поверхности металла, придают ей гидрофобные свойства и предотвращают К под действием как CO<sub>2</sub>, так и O<sub>2</sub>. Защитное действие ПА составляет ≥ 85%. ПА применяют при давлении пара 3,5—63 атм и содержании CO<sub>2</sub> в конденсате до 160 мг/л. ПА наиболее эффективны при pH несколько меньше 7, ибо щелочи препятствуют адсорбции ПА металлов и осаждают их из водн. р-ров. Аналогичное действие оказывают другие сильные электролиты. Расход ПА зависит от размеров конденсатной системы и составляет 1—5 мг/кг пара. Дозируются не сами ПА, а их водн. эмульсии или суспензии. Применение ПА, в частности на бумажных ф-ках, улучшает теплопередачу вследствие замены пленочной конденсации капельной, что способствует повышению выпуска продукции, снижению расхода пара и т. д. А. Мамет

61348. Коррозия упакованных изделий. I. Уэтерли (A survey of corrosion in packaging — (I). Weatherley D. V.), Corros. Prevent. and Control, 1958, 5, № 2, 47—50, 74 (англ.)

Коррозия упакованных металлоизделий вызывается появившимися еще до упаковки очагами ржавления, недостаточностью упаковки как барьера для проникновения агрессивных агентов, недостаточными защитными свойствами системы упаковки и консервации в конкретных коррозионных условиях и коррозионной активностью упаковочных материалов. Освещены основы консервации методами осушения атмосферы силикагелем; упаковкой и герметизацией в пленку из ацетатцеллюлозы, этилцеллюлозы, полихлорвинила, хлоркаучука; образованием «кокона» из поливинила, непроницаемой трехслойной (полихлорвинил + бумажная ткань + фольга) упаковкой, а также различными системами смазок. А. Шрейдер

61349. Увеличение коррозионной стойкости свинцовой оболочки кабеля при обработке ее натрием.

Ямадзи  
Yoshida  
Engts, 195  
61350. Зап  
анодом. С  
835—838  
61351. К  
Фархад  
нов Б. К  
1958, № 2  
Отмечает

судна явля  
времени. П  
что под с  
гает 0,5 мм  
ление мест  
ной и неок  
ваются ано  
ношении п  
ния, може  
Вследствие  
полнение к  
ту (КЗ). К  
ной полиар  
стоянной  
му автор  
КЗ с налож  
стого чугу  
анализиро  
медносуль  
2,5 мдм<sup>2</sup>  
кислорода  
менной ста  
стигать 5 м  
защитного  
тока уме  
щественна  
принята р  
лено по 4  
корпуса. А  
водятся и  
щественн  
берегового  
ходу от с  
ток потен  
медносуль  
ние белог  
Са. Помим  
возможнос  
станции пу  
тока. 61352. Т

ных тру  
quime  
Наусо  
(англ.)  
Описани  
определен  
для полно  
скважин.  
полноты  
тенциала  
металл —  
ток, отве  
потенциал  
тока, отве  
который с  
профиля  
ние тока,  
щелочнос  
что практ  
ваться то



Ямадзи, Охата (Yamaji Kenkichi, Ohata Yoshiaki), Хитати хёрон, Mag. Electr. and Mech. Engrs, 1956, 38, № 12, 57—63 (японск.)

61350. Защита от коррозии при помощи цинковых анодов. Сигэно, Киндзоку, Metals, 1956, 26, № 11, 835—838 (японск.)

61351. Катодная защита морских судов от коррозии. Фархадов А., Негреев В., Нуриев М., Заманов Б., Кязимов А., Рыбаков Л., Морск. флот, 1958, № 2, 13—14

Отмечается, что защита от коррозии (К) корпуса судна является проблемой, нерешенной до настоящего времени. Проведенные на Каспии испытания показали, что под слоем обрастания скорость местной К достигает 0,5 мм/год. Причиной К может явиться возникновение местных элементов между участками окрашенной и неокрашенной стали, причем последние оказываются анодами. Сила тока в таком элементе при соотношении поверхностей 100:1, как показали испытания, может достигать 0,24 мА для краски НИБК-2. Вследствие указанного явления рекомендуется в дополнение к окраске судов применять катодную защиту (КЗ). КЗ Zn-анодами малоэффективна из-за анодной поляризации Zn, а Mg- и Al-аноды требуют постоянной и затруднительной регулировки тока. Поэтому авторы считают более целесообразным применение КЗ с наложенным током и анодами из высококремнистого чугуна. Для КЗ поляризация должна снизить значение потенциала корпуса судна до  $-0,80$  в по медносульфатному электроду при защитной  $D$  1,5—2,5 мА/дм<sup>2</sup>. Величина защитной  $D$  зависит от притока кислорода к защищаемой поверхности и для неокрашенной стали корпуса движущегося судна может достигать 5 мА/дм<sup>2</sup>. Однако в дальнейшем с образованием защитного известкового слоя плотность защитного тока уменьшается. Эксперим. установка КЗ осуществлена на судне «Генерал Багратион». Защитная  $D$  принята равной 2,5 мА/дм<sup>2</sup>. Для защиты было установлено по 4 ферросилицидных анода с каждой стороны корпуса. Аноды имели длину 1 м и диам. 50 мм. Приводятся конструкция анода и общая схема осуществленной КЗ. Питание системы производилось от берегового селенового выпрямителя на стоянке и на ходу от собственных источников энергии. Через 9 суток потенциал корпуса был везде равен  $-0,90$  в по медносульфатному электроду. Установлено образование белого осадка, состоящего из углекислых солей Са. Помимо предупреждения коррозии, КЗ дает возможность при стоянке судна очистить корпус от обрастания путем подачи высоких плотностей защитного тока.

В. Притула  
61352. Ток, необходимый для катодной защиты обсадных труб нефтяных скважин. Хейкок (Current requirement for cathodic protection of oil well casing. Hauser E. W.), Corrosion, 1957, 13, № 11, 89—96 (англ.)

Описаны применяемые в настоящее время методы определения миним. защитного тока, необходимого для полной катодной защиты обсадных труб нефтяных скважин. Из рассмотренных различных критериев полноты защиты (достижение миним. защитного потенциала металл — почва  $-0,85$  в, сдвиг потенциала металл — почва в отрицательную сторону на 0,2—0,3 в, ток, отвечающий перелому кривой логарифм тока — потенциал, достижение миним. защитной плотности тока, отвечающей данному случаю, достижение тока, который способен подпитать анодные участки на кривой профиля потенциалов по разрезу скважины, применение тока, способного создать определенные условия щелочности у защищаемой поверхности) автор считает, что практически как применимы могут рассматриваться только первые 3 метода. 3-й из методов, хотя и

удобен, но имеет известные погрешности. Для проверки этого метода применительно к обсадным трубам нефтяных скважин были проведены лаб. работы, создающие условия катодной защиты на искусств. коррозионном элементе. Результаты проведенной работы показали необходимость некоторого видоизменения критерия полноты защиты по перелому кривой логарифм тока — потенциал. Изменение заключается в определении кривых с учетом расположения по глубине места испытания. Исследования также показали зависимость замедления коррозии от величины наложенного защитного тока, что позволяет сделать ряд важных экономич. выводов о необходимости и достаточной степени защиты.

В. Притула  
61353. Защита подводной части судна от коррозии. Томе-Поханнесен (The protection of ships' bottoms against corrosion. Thome-Johannessen O.), Europ. Shipbuild., 1957, 6, № 5, 117—127 (англ.)

Рассматриваются методы защиты подводной части судна от коррозии (К). Отмечается решающее значение степени очистки подводной части судна от ржавчины и подготовка поверхности к окраске. Опытным путем установлено, что очист. травлением поверхности сохраняется в 5,5 раз дольше, чем очист. механич. путем или пескоструйным аппаратом. Предполагается, что полная, совершенно очист. поверхность металла подводной части судна не совсем благоприятна: необходим очень слабый слой ржавчины, наличие которой может обеспечить лучшее сцепление краски с поверхностью металла. Такую поверхность можно получить хим. обработкой ее р-ром  $H_2PO_4$ . После пескоструйной обработки предварительная грунтовка (праймер) до окраски также дает хорошие результаты. Для подводной части судов рекомендуется тип праймера на битумной основе. Испытан метод горячей очистки поверхности металла. Для покрытия морских судов в США в течение последних лет применяется состав, состоящий в основном из р-ра  $H_2PO_4$ , синтетич. смолы и хромового пигмента. Эти праймеры создают на поверхности металла тонкую пассивирующую пленку, хорошо сцепляющуюся со сталью. Поверхность стали, обработанной таким способом, не взаимодействует с влагой, сохнет в течение 10—30 мин. и пригодна к окраске. В дополнение к методу окраски для 100%-ной защиты судов от (К) предлагается также катодная защита (КЗ). В Норвегии была осуществлена установка КЗ с двумя Mg-анодами. Этот способ дал положительные результаты, не было замечено повреждений даже в ватерлинии. Такие же успехи получены в американской практике с применением Ag-анодов, покрытых Pt. Сила тока — 5 а, когда судно неподвижно, и 12—15 а при скорости движения судна 9 узлов. Дан расчет стоимости установки, расход которой при рациональной организации компенсируется экономией, получаемой устранением К.

Р. Новиковская  
61354. Буксируемые аноды, покрытые платиной для катодной защиты. Прейзер, Кук (Trailing platinum — clad anode for cathodic protection. Preiser H. S., Cook F. E.), Bur. Ships J., 1957, 6, № 7, 7—11 (англ.)

Буксируемый анод представляет собой чеканенный Ag-стержень диам. 12,7 мм и длиной 1220 мм, покрытый слоем сплава Pt-Pd 90—10, толщиной 0,127 мм. Длина соединительного провода (с полихлорвиниловой изоляцией) ~ 60 м. Общее сопротивление анода к удаленному заземлению ~ 0,4 ом. Буксируемый анод улучшает общее распределение тока и уменьшает общую его величину. Первое испытание буксируемых анодов было осуществлено в доке на судне с площадью корпуса 99 м<sup>2</sup> и винтом из марганцовистой бронзы площадью 2 м<sup>2</sup>. Питание системы защиты про-

изводилось от рабочего генератора судна. Испытания заключались в поляризации корпуса до  $-0,82$  в по хлорсеребряному электроду. Естественный потенциал корпуса  $-0,62$  в. Анод располагался вертикально на расстоянии в 61 м. Соленость воды 3,7%, а сопротивление 25,5 ом·см. Ток 6 а создал через 10 час. защитный потенциал  $-0,85$  в. При удаленных электродах потенциал был выше на 50 мв. В дальнейшем испытания проводились при стоянке судна в море при токе 47 а. За время 30-минутного испытания потенциал разомкнутой цепи корпуса изменился с  $-0,70$  до  $-0,89$  в. Ток затем был снижен до 5 а. Потенциал корпуса через час все еще был равен  $-0,80$  в. При испытаниях на плаву оказалось, что при скорости хода 9 узлов нужный для защиты ток был примерно в 2 раза больше, чем при стоянке судна, если поляризация проводилась также при стоянке. Если поляризация проводилась на ходу, то при той же скорости ток, нужный для защиты, был почти в 3 раза больше. На Pt-анодах не наблюдалось образования какого-либо поверхностного слоя, и они показали примерно линейную зависимость между выходом тока и действующим напряжением.

**В. Притула**  
**61355. Дешевый способ предотвращения коррозии, требующий минимальной затраты времени. Уэйермаллер, Ван-Влит-Бейкон** (Low-cost corrosion control with minimum downtime. Weyermuller Gordon, Van Vliet Bacon William), Chem. Process., 1957, 20, № 8, 108—109 (англ.)

Описан способ защиты от коррозии (K) установки для очистки воды. Установка состоит из баков емк. по 12 м<sup>3</sup>, в которых производится обработка воды хлором и хлорным железом, и из отстойников, поверхность каждого из которых составляет ~ 300 м<sup>2</sup>. Экономич. расчет показал, что наиболее дешевым методом защиты от K в данном случае является катодная защита. В защищаемых объектах установлены вертикальные и горизонтальные Al-аноды. Для питания служили выпрямители на 34 в и 12,5 а на каждом объекте. При потенциале от  $-0,8$  до  $-1,9$  в достигалась достаточно надежная защита. За 3 года службы не было обнаружено заметной K. Смена анодов производилась один раз в год, требуя затраты всего ~ 4 час. на проведение этой работы.

**Ю. Аронон**  
**61356. Камеры для испытания на коррозионную стойкость металлов в солевом тумане (разбрызгивание раствора хлористого натрия). Хисамацу Кэйко, Ситара, Сётаро, Киндзоку хемэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 7, 240—245 (японск.)**

**61357. Два новых ускоренных метода коррозионных испытаний.**— (Two new accelerated corrosion tests.—), Electroplat. and Metal Finish., 1958, 11, № 1, 15—16 (англ.)

Используется обычная камера. 1) Разбрызгивание соевым р-ром. Применяемый для разбрызгивания р-р 5%-ного NaCl, доведенный до pH 3,2—3,5 добавкой 1% CH<sub>3</sub>COOH, должен быть свободен от солей Cu, Ni и содержать ≤ 0,1% KJ при общем содержании примесей ≤ 0,3%. Т-ра 95° или обычная. 2) Сернистый газ. Образец выдерживается примерно сутки в атмосфере с 1,0%-ным SO<sub>2</sub> и с относительной влажностью 95—100% в потоке газа или в закрытой камере.

**А. Шаталов**

**61358 П. Металлический конструкционный материал. Тулмин** (Metal building material. Toulmin Harry A., Jr) [Midland Chemical Corp.], Пат. США 2731375, 17.01.56

Патентуется новый вид конструкционного материала, изготовляемого из металлич. листов с защитным водонепроницаемым покрытием из волокнистого мате-

риала, пропитанного битумом или асфальтом, и верхнего покрытия из окрашиваемых полиэфирных смол, применяемых в жидком виде без р-рителя. Верхнее покрытие может состоять из смеси ненасыщ. полиэфирной или алкидной конденсационной смолы и винилзамещенного гетероциклич. амина в виде мономера или по крайней мере в наименее полимеризованном состоянии. Ненасыщ. полиэфирные составляющие полимеризуемой смеси могут представлять полиэфир немоифицированного и модифицированного многоатомного спирта и α-насыщенной α-, β-поликарбосиловой к-ты или ее эфиробразующих дериватов. В качестве многоатомного спирта, который при нагревании с поликарбосиловой к-той или ее производной образует ненасыщ. полиэфир, обычно применяется двухатомный спирт такой, как этиленгликоль, пропиленгликоль и др. Примером α-ненасыщенных α,β-поликарбосиловых к-т, реагирующих с многоатомными спиртами, могут служить: малеиновая, фумаровая, хлормалеиновая и подобные к-ты. Для приготовления немоифицированного алкида или ненасыщ. полиэфирного компонента смеси один или более из выше приведенных спиртов нагревается с требуемым кол-вом одной или большего кол-ва к-т до стадии, при которой конденсат находится в виде жидкого смолообразного текучего полиэфира, имеющего желаемый мол. вес. Когда полиэфирная составляющая представляет собой модифицированный тип, часть, или даже почти вся, ненасыщ. поликарбосиловых к-т может быть заменена насыщ. Предпочтение отдается одноосновным к-там, имеющим 10—12 атомов С. Эти к-ты могут представлять смесь жирных к-т, полученных из растительных масел, или сами растительные масла (льняное, перилловое, соевое, пальмовое, кокосовое и подобные им масла). В качестве катализатора применяются органич. перекиси, такие как перекись бензоила, перекиси жирных к-т, имеющих 10—20 атомов С, и др. Если действие катализатора проявляется лишь при нагревании до определенной т-ры, то последние могут вводиться в смесь при ее приготовлении, в противном случае добавка катализатора осуществляется непосредственно перед нанесением смеси на поверхность или свежеекрасшенная поверхность обрызгивается катализатором. В патенте приведены рецептуры композиций и методы приготовления полимеризующейся смеси.

**В. Лукинская**

**61359 П. Состав и метод получения черных покрытий на металлах. Боргетти, Кавана** (Composition and method for forming black coatings for metals. Borghetti Peter, Cavanagh Walter R.) [Parker Rust Proof Co.], Пат. США 2762733, 11.09.56

Патентуется метод получения коррозионностойких черных покрытий на металлах Fe, Ni и Fe-Ni-сплавах. Метод состоит в контактировании поверхности металла с водн. кислотными р-рами, содержащими в качестве основных ингредиентов ионы фосфатов, сульфидов и по крайней мере один ион металла из группы Zn, Mg и Cd, а также по крайней мере один ион металла, сульфид которого имеет черный цвет. Ион фосфата может вводиться в композицию в виде свободной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> или фосфатов Zn, Fe, Mg или Cd. Для ускорения процесса образования покрытия в композицию вводятся ион нитрата или другого, подходящего для данной среды окислителя, не окисляющего ион Fe<sup>2+</sup> в Fe<sup>3+</sup>. Для получения покрытия, имеющего стойкий черный цвет и хорошее сцепление с металлоосновой, необходимо строго соблюдать соотношение отдельных ингредиентов р-ра. Приводятся 2 рецепта для получения покрытий (в г/л). Рецепт № 1. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 5—100, S<sup>2-</sup> 0,006—0,12, Zn<sup>2+</sup> 1,0 (минимум), Ni<sup>2+</sup> 0,4 (минимум), Fe<sup>2+</sup> 1,25 (минимум). Рецепт № 2. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 50—100, S<sup>2-</sup> 0,006—0,12, Zn<sup>2+</sup> минимум 1,0, Ni<sup>2+</sup> ми-

нимум 0,4, ионов Zn<sup>2+</sup> той мере 5 61360 П.

арматурный главным. и подобн (Method of armature light co Christof tional Yt Патентуе

коррозионн конструкци жидким п покрытых ~40° на 1 ния цемент сфере, насы сальной обр высыхающ 61361 П.

ской пов lytic treat M., Sc Steel Co. Процесс

и стали пр соли). Сост ее соли) от H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> при лав; Dk 5— при этом, грунтовкой краски с в жен ф-лой; или дробн в основном цвет, верх Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 61362 П.

ген сен Roy C.) 25.12.56

Предлага анодов на легко регу более рав тельно, бо. Аноды мо тросса (Т) тикально верху пере нием, при жение Т. рядом рас короткой с верстнем, система п анодов и п положение ступение конфигура

См. такж Катодное м См. также крытия и 62830. Гал 31588—315 воды 61382



нимум 0,4,  $\text{Fe}^{2+}$  минимум 1,25,  $\text{NO}_3^-$  2,5—3,0. Сумма ионов  $\text{Zn}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$  должна составлять по крайней мере 5 г/л.

В. Лукинская

61360 П. Метод образования защитного слоя на арматурном железе для бетонных конструкций, главным образом для легких бетонных конструкций и подобных им материалов. Еммель, Виллен (Method for the production of protection layer on armature iron for moulding into concrete, especially light concrete or similar materials. Gemmel Christer H., Willen Nils Erik F.) [International Ytong Co. A. B.]. Пат. США 2768094, 23.10.56

Патентуется способ образования защитного антикоррозионного слоя на арматурном Fe для бетонных конструкций. Метод состоит в покрытии Fe-стержней жидким портланд-цементом, а также в помещении покрытых стержней во влажную атмосферу при  $t \sim 40^\circ$  на 1 час и, после предварительного затвердевания цемента, в окончательном затвердевании в атмосфере, насыщ. водяным паром при 70—80°. После описанной обработки стержни пропитываются легким невысыхающим маслом.

В. Лукинская

61361 П. Электролитическая обработка металлической поверхности. Уик, Шнейдунд (Electrolytic treatment of metal surfaces. Wick Richard M., Schneidewind Richard) [Bethlehem Steel Co.]. Пат. США 2780592, 5.02.57

Процесс катодной обработки изделий из Sn, Zn, Fe и стали производится в р-ре  $\text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$  (или ее соли). Состав р-ра (в г/л):  $\text{CrO}_3$  100—400;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (или ее соли) от 8 до насыщения (30—35). В качестве солей  $\text{H}_3\text{BO}_3$  применяются бораты щел. или щел.-зем. металлов;  $D_k$  5—30 а/дм<sup>2</sup>;  $t$ -ра 20—45°. Пленка, создаваемая при этом, обладает защитными свойствами, является грунтовкой и обеспечивает хорошее сцепление слоя краски с изделием. Состав пленки может быть выражен ф-лой:  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x(\text{CrO}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z$ , где  $x, y$  и  $z$  — целые или дробные числа. Нижний слой пленки состоит в основном из гидратированной  $\text{CrO}_3$  и имеет зеленый цвет, верхний коричневый слой содержит больше  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

М. Мельникова

61362 П. Установка гальванических анодов. Джоргенсен (Galvanic anode installation. Jorgensen Roy C.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2775554, 25.12.56

Предлагаемая новая система установки гальванич. анодов на нефтеналивных судах дает возможность легко регулировать расположение анодов, что создает более равномерное распределение тока, а следовательно, более совершенную и экономичную защиту. Аноды могут легко передвигаться вдоль металлического тросса (Т), который натягивается в центре танка вертикально. Т закреплен в нижней части танка, а наверху перекинут через блок, снабженным приспособлением, при помощи которого можно регулировать натяжение Т. Помимо этого, положение Т определяется рядом растяжек с передвижными зажимами. Анод — короткий стержень D-образного сечения с осевым отверстием, через которое пропускается Т. Предлагаемая система позволяет легко установить нужное кол-во анодов и при необходимости передвинуть их в нужное положение. Этим легко достигается равномерное поступление тока на стенки танка в зависимости от их конфигурации.

В. Притула

См. также: Взаимодействие металлов с  $\text{HClO}_4$  60356. Катодное восстановление окисных пленок на Fe 60357. См. также раздел Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия и рефераты: пластмассы 62803, 62812, 62816, 62830. Гальванические покрытия 31565, 31569—31582, 31588—31599, 31605—31610, 31632—31635. Обработка воды 61385, 61389

## ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор М. И. Лапшин

61363. Объемно-аналитическое определение сульфатов в воде. Гейер, Дёрфель (Maßanalytische Sulfatbestimmung in Wässern. Geyer R., Doerffel K.), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 6, 418—421 (нем.)

Метод состоит в прямом титровании  $\text{SO}_4^{2-}$  хлористым барием с индикатором ализарин S. Мешающие определению  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  предварительно удаляют фильтрованием пробы через катионит (KPS 200) при высоте колонки 20 см, поперечнике 2 см<sup>2</sup> и размере зерен 0,1—0,2 мм. Регенерация 200 мл 1 н.  $\text{NaCl}$ . Исследуемую пробу (~250 мг) пропускают через колонку со скоростью 1 капля в 1 сек, отбрасывая первые 50 мл. Следующие 100 мл упаривают до 25 мл, прибавляют 25 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 2 мл 25%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,2 мл 0,1%-ного водн. р-ра ализарина S. Титруют 0,05 н.  $\text{BaCl}_2$  до перехода окраски в розовую (промежуточная бурая). Титр  $\text{BaCl}_2$  устанавливают по  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . При определении  $\text{SO}_4^{2-}$  в конц-ии 50—500 мг/л точность метода  $\pm 10$  мг/л.

Н. Ваксберг

61364. Новый метод определения фторидов. Браунли, Селлерс (New method for fluoride determination. Brownley Floyd I., Sellers Edgar E.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 9, 1234—1238 (англ.)

Метод основан на следующем принципе.  $\text{Ti}^{4+}$  образует окрашенный комплекс с аскорбиновой к-той, который разрушается под действием  $\text{F}^-$ . По степени обесцвечивания р-ра судят о конц-ии  $\text{F}^-$ . В мерную колбу емк. 250 мл вливают 185 мл исследуемой воды; в другую — столько же воды, не содержащей  $\text{F}^-$ . В каждую колбу прибавляют: 2 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 3 мл 5 н.  $\text{NaOH}$ , 5 мл р-ра аскорбиновой к-ты (20 г аскорбиновой к-ты и 8 г  $\text{NaHSO}_3$  растворяют в бидистилляте и доводят до 1 л) и 1 мл р-ра соли  $\text{Ti}^{4+}$  (15 г кристаллич.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  растворяют в 25 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавляют 1 г  $\text{TiO}_2$  и слабо нагревают до осветления; доводят объем р-ра до 100—200 мл). Дополняют колбы до 250 мл и через 5 мин. колориметрируют при  $\lambda$  360 мμ. Окраску контрольного р-ра принимают за 100%. Способ неприменим в присутствии  $\text{Al}$ ; конц-ии (в мг/л) других ионов, в которых они мешают определению:  $\text{Fe} > 1$ ,  $\text{PO}_4^{3-} > 10$ ,  $\text{Cl}^- > 50$ ,  $\text{Mg}^{2+} + 5$ ,  $\text{Mn}^{2+} > 15$ .

Н. Ваксберг

61365. Замечание к определению фенолов. Драбек (Přispěvek ke stanovení fenolů. Drábek Bořivoj), Českosl. hyg., 1957, 2, № 7, 526—428 (чешск.; рез. русск., англ.)

В чистых поверхностных водах определение фенолов рекомендуется проводить без отгонки с применением 4-аминоантипирина. Полученная окраска сравнивается визуально с окраской стандартных р-ров.

М. Лапшин

61366. Определение аминокислот в сточных водах хроматографированием на бумаге. Исселль, Бартоломе, Детье, Пир (Recherche et dosage des acides aminés dans les eaux résiduaires par chromatographie sur papier. Hissel J., Bartholome C., Dethier M., Pire J.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 37, 175—183 (франц.)

Пробу СВ (~100 мл) упаривают в вакууме до объема 2—3 мл, прибавляют ~20 мл 6 н.  $\text{HCl}$  и кипятят с обратным холодильником 18 час. Р-р выпаривают досуха в вакууме, растворяют в воде, электролитически удаляют минер. соли и снова упаривают. Сухой остаток растворяют в 2 мл 10%-ного водн. р-ра изопропилового спирта и хроматографируют, применяя 2 р-рителя: 1) *n*-бутанол — уксусная к-та — вода

(40:10:50); после взбалтывания и разделения фаз отбирают верхний слой; 2) фенол — вода; нагревают на водяной бане 50 мл фенола с 5 мл  $H_2O$ , прибавляют еще 20 мл  $H_2O$ , взбалтывают и по разделения отбирают нижний слой. Каплю подготовленного р-ра наносят на лист бумаги и высушивают пятно в токе теплого воздуха. Сначала обрабатывают пятно р-рителем 1, после высушивания р-рителем 2 (в перпендикулярном направлении). По высушивании хроматограмму проявляют в 0,25%-ном р-ре нингидрина в ацетоне. Величины  $R_f$ , характерные для каждой аминокислоты, колеблются в небольших пределах, но при получении на одном листе достаточно постоянны. Для колич. определения аминокислот одновременно с хроматографированием исследуемой пробы проводят хроматографирование эквивалентной смеси различных аминокислот в конц-ях  $2 \cdot 10^{-3}$ — $8 \cdot 10^{-3}$  м. Измеряют оптич. плотность полученных пятен и по калибровочной кривой находят конц-ии отдельных аминокислот в исследуемой смеси.

Н. Ваксберг  
61367. Оценка бродильного теста для определения бактерий группы *Coli-aerogenes* в питьевой воде. Скалицкий (Hodnota kvasné zkoušky při stanovení mikrobů skupiny coli-aerogenes v pitných vodách. Skalický Jaromír, Ceskosl. hyg., 1957, 2, № 7, 405—411 (чешск.; рез. русск., англ.).

Исследовано на наличие кишечной палочки (КП) 4800 проб питьевой воды бродильным методом (Эйкман) с последующим высевом материала на среду Эндо. Выросшие колонии идентифицировались. В ряде случаев даже в забродивших пробах КП не обнаруживалась и, наоборот, она обнаруживалась в пробах, где газообразования не было. Считается, что один бродильный метод не дает правильной оценки воды. Она должна быть обязательно подтверждена высевом материала на дифференциальную среду с последующей идентификацией выросших колоний. Для определения *Coli*-титра в водопроводной воде рекомендуется исследовать  $\geq 100$  мл, для колодез и открытых источников  $\geq 50$  мл.

Е. Дианова  
61368. Санитарно-бактериологический анализ воды хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения. Книжников В. А., Информ.-метод. бюл. Казахск. ин-т эпидемиол., микробиол. и гигиены, 1957, № 9, 48—59

Методические указания к выполнению анализа согласно ГОСТ 5215-50 и 5216-50. М. Лапшин

61369. Видоизменение отбора проб для вычисления дефицита растворенного кислорода в водотоке. Симмонс, Неме́ров, Армстронг (Modified river sampling for computing dissolved oxygen sag. Simmons James D., Nemerow N. L., Armstrong T. F.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 8, 936—943 (англ.)

Для определения самоочищающей способности водотоков статистич. методом Черчилла и Баккингема (РЖХим, 1957, 58330) предложено выбирать для расчета дефицита  $O_2$  по 2 показателя (максим. и миним.) экспериментально определяемых величин: БПК<sub>5</sub>, т-ры и расхода воды. При правильном выборе этих показателей статистич. достоверность расчета существенно не снижается по сравнению с использованием большего числа эксперим. данных.

М. Губарь  
61370. Факторы, определяющие конц-трацию растворенного кислорода в устье Темзы. Геймсон, Предди (Factors affecting the concentration of dissolved oxygen in the Thames Estuary. Gameson A. L. H., Preddy W. S.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 4, 322—341. Discuss., 341—348 (англ.)

Данные анализов воды за ряд лет показывают прогрессирующее ухудшение кислородного режима в устье Темзы (отсутствие растворенного  $O_2$  в воде на протя-

жении нескольких км, восстановление  $SO_4^{2-}$  с выделением  $H_2S$  в атмосферу). Особенно тяжелые условия наблюдаются при малых расходах и высоких т-рах воды. Рассмотрены источники загрязнения реки СВ и определена суммарная нагрузка окисляющихся в-в на основе вычисления их предельного БПК по ф-ле:  $BPK = 2,67 C + 4,57 N$ , где  $C$  — содержание органич. углерода в СВ,  $N$  — то же аммонийного и органич. азота. Путем определения солесности воды в различных пунктах установлено распределение окисляющихся в-в в устье, для чего использована предложенная одним из авторов теория смешения речной и морской воды. Рассмотрен баланс  $O_2$  в целом и определена средняя скорость аэрации с вычислением коэф. обмена  $O_2$ . Для определенных расходов и т-р воды, используя полученные параметры, рассчитаны конц-ии  $O_2$ , которые оказались в полном соответствии с данными анализов. Разработанная авторами методика дает возможность количественно оценивать влияние загрязнения на кислородный режим устьев рек, подверженных влиянию приливов и отливов.

М. Губарь  
61371. Загрязнение рек при наличии гидроэлектростанций. Ингольс (Pollutional effects of hydraulic power generation. Ingols Robert S.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 3, 292—297 (англ.)

Плотины гидроэлектростанций (ГЭС) могут способствовать ухудшению качества речной воды, загрязняемой СВ: ниже плотины наблюдается снижение конц-ии растворенного  $O_2$ , при малом расходе в реке выпадают осадки, которые смываются в периоды половодья. Вследствие суточной цикличности работы ГЭС в населенных пунктах, расположенных ниже плотины на расстоянии 12 или 36 час. движения воды, максим. поступление СВ в реку совпадает с периодом миним. расхода.

М. Губарь  
61372. Гигиеническая оценка прудов и водоемов в Куйбышевской области. Павлов А. А., Тр. Куйбышевск. мед. ин-та, 1957, 7, 134—148

Обследованном искусств. водоемов (В),  $> 50\%$  которых используются для питьевого водоснабжения, установлено во многих случаях неудовлетворительное состояние, низкие физ.-хим. показатели качества воды, заиленность, анофелогенность В. Основным источником питания В служит сток талых вод. Загрязнение происходит вследствие малой емкости и глубины В, отсутствия зоны санитарной охраны, приспособлений для водопоя скота. Предложены мероприятия по улучшению существующих и проектируемых В.

М. Губарь  
61373. Предупреждение загрязнения водотоков в Шотландии. Демпстер (Water pollution prevention in Scotland. Dempster J. B.), J. Instn Municip. Engrs, 1957, 84, № 3, 89—110 (англ.)

Изложена сущность закона 1951 г. о предупреждении загрязнения рек, рассмотрены требования к качеству СВ, выпускаемых в водотоки, и основные методы очистки СВ.

М. Губарь  
61374. Опыты по реclamation в Хайпериион (Лос-Анжелос, Калифорния). Гот (Water reclamation experiments at Hyperion. Goot H. A., van der), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 10, 1139—1144 (англ.)

Водоснабжение округа Лос-Анжелоса на  $\sim 60\%$  базируется на подземных водах, интенсивная откачка которых вызывает усиление инфильтрации морской воды в водоносные горизонты. Мерой борьбы с их засолением является создание пресноводных барьеров. В качестве одного из источников воды для закачки запланированы СВ, очищ. на высоконагружаемых аэротенках на станции в Хайпериион. Приведены результаты опытов по подготовке этих вод для закачки. Опы-

ты проводим, имеющиеся дренажные системы достигают 30 мин. 1 прием, вания 0, лась сле, ственно БПК 34; качкой з рованию, вызывал, снижена условия 127 суто

61375.

станции 1957, J. Показат воды пр надежно с учетом числа ф ми скор дующую 45 при фильтро дительно соображ первую ров, а п каждого большой новке у каждого

61376.

вилле plant 1957, 7. Произз 300 тыс. объемы нений л ния нас воды в

61377.

Порк) featur City, Описа ностью грузкой 61378.

снабж 150 000 filter Simp Works 61379.

прово, tainin Will ter W. Приве трубоп чистки. на стон



ты проводились в 2 бассейнах площадью 0,2 га каждый, имеющих песчаное фильтрующее дно с нижним дренажем. Для удобства эксплуатации каждый из бассейнов был разделен на 8 секций. Лучшие результаты достигнуты при периодич. напуске воды (в течение 30 мин. каждые сутки). Кол-во воды, напускаемое за 1 прием, определялось из расчета скорости фильтрования 0,3 м/сутки. Работа бассейнов характеризовалась следующими средними показателями (соответственно в поступающей и в дренажной воде, мг/л): БПК 34; 2; взвешенные в-ва 55; 11. Вода перед закачкой в подземные горизонты подвергалась хлорированию. Первоначально принятая доза 20 мг/л  $\text{Cl}_2$  вызвала сильную коррозию оборудования и была снижена до 0,7 мг/л (остаточный  $\text{Cl}_2$  0,1 мг/л). В этих условиях работа скважины продолжалась в течение 127 суток без каких-либо осложнений в работе.

М. Лапшин

61375. О выборе числа фильтров на фильтровальной станции. Клячко В. А., Водоснабж. и сан. техн., 1957, № 12, 16—18

Показано, что расчетная скорость фильтрования воды при ее осветлении из соображений санитарной надежности станции должна приниматься не только с учетом качества осветляемой воды, но и с учетом числа фильтров на станции. Для станций с обычными скорыми фильтрами рекомендуются принимать следующую расчетную скорость фильтрования (в м/час): 4,5 при 2 фильтрах; 6 при 3; 6,75 при 4; 7 при 5 и фильтров на станции. Для станций большой производительности число фильтров и их размер следует по соображениям экономики принимать такими, чтобы в первую очередь строительства сооружалось  $\geq 4$  фильтров, а при наличии на станции  $> 6$  фильтров площадь каждого из них должна приниматься максимально большой с тем, чтобы общее число фильтров в установке увеличивать  $> 6$  лишь тогда, когда площадь каждого из фильтров будет превосходить 80—100 м<sup>2</sup>.

В. Клячко

61376. Расширение станции водоснабжения в г. Луисвилле (США). Гербер (Louisville double water plant capacity. Gerber Henry M.), Amer. City, 1957, 72, № 12, 86—89 (англ.)

Производительность станции увеличивается с 300 тыс. до 600 тыс. м<sup>3</sup>/сутки. Приведено описание и объемы существующих и вновь выстроенных сооружений по осветлению и умягчению воды, оборудованию насосных станций и водонапорной башни, подача воды в которую регулируется телемеханич. системой.

И. Черников

61377. Станция водоснабжения в Онеонте (Нью-Йорк). Тейлор (Oneonta water treatment plant features new type design. Taylor C. M.), Amer. City, 1957, 72, № 11, 99—102 (англ.)

Описана вновь построенная станция производительностью 17 000 м<sup>3</sup>/сутки, допускающая работу с перегрузкой 100%.

М. Лапшин

61378. Модернизация и расширение станции водоснабжения в Рединге с проектной мощностью 150 000 м<sup>3</sup>/сутки. Симпсон, Гарлоу (21-year-old filter plant units modernized, electrified, enlarged. Simpson R. W., Garlow William A.), Water Works Engng., 1957, 110, № 11, 1113—1114 (англ.)

61379. Сохранение пропускной способности трубопровода после его чистки. Мани, Скейлс (Maintaining pipeline flow capacity after cleaning. Monie William D., Scales Harold B.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 9, 1200—1212 (англ.)

Приведены результаты годичного наблюдения за трубопроводом diam. 200 мм после его механич. чистки. Перед очисткой для разрыхления отложений на стенках в воду в течение 1 месяца дозировали

4 мг/л гексаметафосфата Na (I). Очистка производилась механич. путем. Для создания на поверхности металла защитной пленки после очистки в воду дозировали 7 мг/л I и 6 мг/л фосфата Zn. После 2 недель вводили только I в дозах 9 мг/л. Еще через 2 недели доза была снижена до 5,5 мг/л. Значение коэф. С до очистки 56, после очистки в течение 14 месяцев 120.

Л. Фальковская

61380. Обработка воды коагулированием в присутствии активированной кремнекислоты. Ионеску, Фостиропол, Горуняну, Кристоловану (Limpeziera apei ajutorul coagulanți lor activați cu soluri de silice. Ionescu T., Fostiropol C., Goruneanu M., Cristoloveanu V.), Bul. Inst. politehn. București, 1956, 18, № 1—2, 59—64 (рум.; русск., франц.)

Приводятся результаты опытов по коагулированию воды в присутствии активированной кремнекислоты (AK). В качестве коагуляторов использовались  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{FeSO}_4$ . АК готовилась путем добавления по каплям при перемешивании 3%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к свежеприготовленному водн. р-ру  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  до частичной или полной нейтр-ции щелочности. Р-р выдерживался до появления опалесценции и к нему добавлялась дистил. вода до конц-ии  $\text{SiO}_2 \leq 1\%$ . Применялись р-ры с pH 6—8. Коагулированию подвергалась вода с жесткостью 3,4 мг-экв/л, имеющая мутность 1000—1200° (искусственно приготовленная и природная). Установлено, что коагулирование  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  без АК не дает полного осветления даже по истечении 3 час. При одновременном присутствии АК мутность воды снижается до 1° через 1—2 часа. Потребный расход  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  уменьшается на  $\geq 60\%$ . Лучший эффект дают р-ры АК с pH  $< 6$ . Разбавление р-ров АК приводит к образованию сильно гидратированных мицелл, которые медленно коагулируют. Поэтому р-ры с конц-ией  $\text{SiO}_2 < 1\%$  не теряют своей эффективности даже через 15 месяцев после приготовления. Увеличение эффективности р-ров АК с понижением pH объясняется тем, что  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , проникая в междумицеллярные пространства, вызывает дегидратацию мицелл и их более быструю коагуляцию с образованием объемистых хлопьев. Коагуляция под действием  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{FeSO}_4$  в присутствии АК протекает быстрее, чем под действием  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Я. Матлис

61381. Очистка воды ионитами. Бурон (L'épuration par les échangeurs d'ions. Bouron A.), Blanch. teint., 1957, № 45, 62—63 (франц.)

Элементарное изложение.

А. С.

61382. Применение натрия — аммоний-катионирования для водоподготовки. Лейбман И. С., Молчадский М. Т., Сахарная пром-сть, 1957, № 7, 60—64

Для подготовки добавочной воды (добавок 40%) котлов давл. 20 атм на сахаро-рафинадном з-де применяется метод совместного Na —  $\text{NH}_4$ -катионирования. Регенерация производится сначала р-ром NaCl из расчета 55 кг соли на 1 м<sup>3</sup> загруженного в фильтр сульфогля, затем фильтр отмывается до жесткости 50 мг-экв/л, после чего пропускается р-р  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и фильтр снова отмывается. Уд. расход  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  составляет 120 г/г-экв. Обменная емкость сульфогля составляет  $\sim 300$  г-экв/м<sup>3</sup>. Недостаток метода — непостоянство натриевой щелочности катионированной воды (изменение от 2,8 до 0,4 при щелочности исходной воды 3 мг-экв/л), однако при наличии буферных емкостей (напр., бак химически очич. воды) удается поддерживать щелочность котловой воды в заданных пределах.

Н. Субботина

61383. Умягчение воды для питания котлов. Дуденков А., Молочн. пром-сть, 1957, № 7, 37—38

Описан положительный опыт применения Na-катионирования воды на маслодельном з-де. Н. Субботина

**61384.** Экспериментальная проверка работы аппарата для кондиционирования воды «Evis Water Conditioner». Элайассен, Скринде (Experimental evaluation of «water conditioner» performance. Eliassen Rolf, Skrinde Rolf T.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 9, 1179—1190 (англ.)

Аппарат, врезаемый в водопроводную трубу, предназначен для умягчения и стабилизации воды, для улучшения ее вкуса и запаха, для удаления накипи и ржавчины без добавок каких-либо реагентов. Проверка показала, что пропуск воды через аппарат совершенно не изменяет ее свойств. Л. Фальковская

**61385.** Удаление кислорода из котловой воды сульфитом натрия и гидразином. Полсен (Removing oxygen in boiler water by sodium sulfite or hydrazine. Paulsen Grover C., Jr), Nat. Engr., 1957, 61, № 7, 35—36 (англ.)

Для связывания следов  $O_2$ , остающихся в воде после термич. деаэрации, рекомендуется применять  $Na_2SO_3$  на установках низкого и среднего давления, где повышение содержания воды не имеет существенного значения, а стоимость обработки воды получается ниже, чем в случае применения гидразина. На установках высокого давления рекомендуется применять гидразин. Н. Субботина

**61386.** О накипах в паровых котлах. Дунаев П. Т., Сахарная пром-сть, 1957, № 5, 46—52

Приведены данные о составе исходной воды и составе отложений на различных участках паро-водяного тракта паровых котлов, работающих на сахарных заводах Курского сахаротреста. Н. Субботина

**61387.** Обработка воды путем горячего известкования и катионирования для питания котла повышенного давления. Варон, Апплбаум (An application of hot lime zeolite to moderate high pressure boiler operations. Varon B. E., Applebaum S. B.), Blast Furnace and Steel Plant, 1957, 45, № 7, 758—760, 783, 785; № 8, 900—903 (англ.)

Для питания котла с давл. 49 атм (добавок 60%) и других агрегатов сооружена установка производительностью 180 м<sup>3</sup>/час, работающая по схеме: известкование при высокой т-ре с последующим катионитным доумягчением. Реактор рассчитан на давл. 1,8 атм; его габариты 6,5 × 40,4 м; деаэрационного отсека нет (деаэрируется вся питательная вода в особых деаэраторах). Предусмотрена рециркуляция шлама. Вода осветляется на 8 антрацитовых фильтрах диам. 2,7 м с вращающимся устройством для верхней промывки. Промывку ведут осветленной водой, возвращая отмытую воду в реактор. Катионитных фильтров 3, диам. 2,7 м. Конц-ия  $SiO_2$  в обработанной воде снижается до 1,5 мг/л, а в котловой — до 12 мг/л; жесткость < 0,02 мг-экв/л. Из общего расхода извести 80% используется в виде обожженного доломита. Показано преимущество схемы по сравнению с ранее применявшейся (обработкой только известью и гипсом). После 3 лет работы обменная емкость катионита снизилась на ~5%; потерь его нет. Экономайзер и котел — чистые; продувка составляет 9,5% от добавки. А. Мамет

**61388.** Рациональная перестройка водного хозяйства металлургических комбинатов. Пёльман (Die Rationalisierung der industriellen Wasserwirtschaft, dargestellt am Beispiel der Eisenhütten. Pöhlmann Hermann), Schweiz. Z. Hydrol., 1957, 19, № 1, 88—93 (нем.)

Описаны мероприятия, осуществляемые на металлургич. предприятиях Рурской области с целью снижения расхода воды на единицу продукции и сокращения сброса СВ. Широко используется обратное водоснабжение; внедряется новый метод охлаждения печей с нагреванием воды до т-ры кипения и с исполь-

зованием пара для энергетич. целей и в качестве теплоносителя. Мероприятие позволяет снизить потребление воды до 2%. При введении оборота рекомендуется учитывать различные требования к качеству воды и устраивать отдельные оборотные системы. П. Кандас

**61389.** Обработка охлаждающей воды. Дальбек, Мастерсон (Treat your cooling water right. Dalbke R. G., Masterson J. M.), Power Engng., 1957, 61, № 7, 56—59 (англ.)

Для прямоточных систем при нестабильной воде (индекс Ланжелье < +1) рекомендуется обработка полифосфатами (остаточная конц-ия 1—3 мг/л). Для оборотных открытых систем (с градирнями, брызгальными бассейнами) можно применять подкисление  $H_2SO_4$ , катионирование добавочной воды (установки малой производительности), известкование воды на холоду. Последний способ целесообразен для одновременного предотвращения карбонатных и силикатных отложений. Конц-ию  $SiO_2$  в охлаждающей воде следует поддерживать < 200 мг/л. Удаление образовавшихся отложений может быть произведено кислотными промывками: на крупных установках более экономична соляная к-та, на малых — более удобна сульфаминовая к-та. Для предотвращения коррозии в закрытых системах рекомендуется обработка воды хроматами (средняя конц-ия 800—1500 мг/л, в отдельных случаях 5000 мг/л) или боратами и нитритами (3,5—7 мг/л). В открытых системах предпочтительнее совместная обработка хроматами и полифосфатами в соотношении 2:1—3:1 при общей конц-ии 60 мг/л, рН должен поддерживаться в интервале 6,0—7,0. Возможно сочетание полифосфатов с солями цинка, силикатами и танином. Для предотвращения биологич. обрастаний рекомендуется хлорирование, обработка воды розинамином (5 мг/л) и пентахлорфенолятом натрия (40—200 мг/л). Рекомендуется обработка деталей из дерева р-рами  $CuSO_4$  и  $Na_2Cr_2O_7$  и мышьяковой к-ты. Н. С.

**61390.** Влияние на величину БПК наполнителей синтетических детергентов. Малани, Шитс (Detergent builders and B.O.D. Malaney George W., Sheets Waldron D.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 3, 263—267 (англ.)

Для исследования наполнители (Н) брались в конц-иях 10—100 мг/л. Установлено, что версен, версенат Fe-3, натрийкарбоксиметилцеллюлоза увеличивают значение БПК.  $(NaPO_3)_6$ ,  $Na_4P_2O_7$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2SiO_4$  и  $Na_2SiO_3$  уменьшают значение БПК. Изменение потребления  $O_2$  находится в линейной зависимости от конц-ии Н (коэф. пропорциональности для различных Н 0,002—0,028).  $NaCl$ ,  $NaHCO_3$  и триполифосфат натрия не оказывают влияния на значение БПК. Для нормальной работы очистных сооружений конц-ия Н в СВ должна быть ≤ 30 мг/л. Б. Краснов

**61391.** Видоизменение системы рециркуляции. Лам (A modification of the recirculation system. Lumb C.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 4, 383—391. Discuss., 391—396 (англ.)

Лабораторные и полупромышленные испытания трех схем биохим. очистки СВ: 1) высоконагружаемые биофильтры (Б) с рециркуляцией профильтрованных СВ; 2) те же Б с разбавлением СВ, поступающих на Б, СВ, очищ. на Б, работающих при нормальной нагрузке; 3) те же Б с разбавлением СВ, поступающих на Б, СВ, очищ. в аэротенках (с малой конц-ией нитратов), показали, что последняя схема с псевдоциркуляцией дает несколько лучшие результаты снижения БПК и окисляемости. Гидравлич. нагрузка при этой схеме может быть увеличена в 2,5 раза против нагрузки Б, работающих без рециркуляции. Схема с псевдоциркуляцией была проверена в течение 2 лет на 3 Б (диам. 41,5 м, высота 1,65 м, объем



7600 м³), загруженных шлаком с крупностью в нижних слоях 7,5—15 см, в верхних 2,5—3,75 см. В связи с неравномерностью притока СВ Б днем работали с разбавлением СВ, поступающих на Б, СВ после аэротенков, ночью — по обычной прямой схеме без рециркуляции. Опыты показали, что Б с псевдорциркуляцией могли работать в дневное время с нагрузками от 0,31 до 0,35 м³/м³ в сутки, превышающими нагрузки для Б, работавших без рециркуляции, в 2,1—2,29 раза. Отношение разбавляющих СВ к поступающим на Б 1:1—1:1,3. БПК поступающих неразб. СВ в среднем 213 мг/л, — разбавляющих СВ после аэротенков 18,8 мг/л. Концентрация в последних N нитратов 0,1, N нитритов 0,2 мг/л. СВ после Б имели БПК<sub>5</sub> 10,5 мг/л, при концентрации N нитратов 3,6, N нитритов 0,5 мг/л. Концентрация растворенного O<sub>2</sub> в очищ. СВ 5,7—7,08 мг/л. СВ после Б без рециркуляции, работавших при меньшей нагрузке, имели БПК<sub>5</sub> 20 мг/л, при концентрации N нитратов 8,8, N нитритов 0,9 мг/л. Сделан вывод, что наличие нитратов в СВ, используемых для разбавления СВ, поступающих на высоконагружаемые Б, не является обязательным. Разбавляющие СВ должны быть хорошо очищены и иметь достаточно низкие значения БПК<sub>5</sub> и окисляемости. С. Конобеев

61392. Борьба с мухами путем уменьшения площади биофильтра ухудшает работу очистных сооружений. Беджер (Fly nuisance reduced by stepping up flow in standard rate filters — but effluent suffers. Bedger Miles), Wastes Engng, 1957, 28, № 1, 28—29 (англ.). Для борьбы с мухами на станции биохим. очистки площадь биофильтра была уменьшена в 2 раза. Кол-во мух уменьшилось, но степень очистки СВ снизилась на 10%. При уменьшении площади биофильтра в 1,5 раза степень очистки СВ оставалась прежней. Б. К.

61393. Основы анаэробной обработки сточных вод, содержащих органические примеси. Басуэлл (Fundamentals of anaerobic treatment of organic wastes. Buswell A. M.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 6, 717—721 (англ.).

Характерной особенностью анаэробного сбраживания является применимость процесса ко всем видам СВ, за исключением СВ, содержащих лигнин, минер. масла и лимонен (СВ от обработки цитрусовых). Для поддержания процесса важное значение имеет добавка в камеру сбраживания (КС) инертного материала (солома, опилки). Концентрация летучих к-т в сбраживаемых СВ не должна превышать 2000—3000 мг/л. Минер. соли в концентрации > 4000 мг/л тормозят сбраживание. NO<sub>3</sub>⁻ в концентрации > 50 мг/л полностью приостанавливают процесс. При пуске начальная нагрузка на КС не должна превышать 1/10 проектной; нагрузка затем постепенно увеличивается на 50—100%. Для предотвращения образования зон перегрева и зон повышенных концентраций органич. в-в необходима циркуляция содержимого КС (в течение 1 часа в сутки). Колебания температуры в КС не должны превышать ±2°. При соблюдении надлежащих условий нагрузка на КС может достигать 16 кг/м³ в сутки. Целесообразно иметь серию КС, что обеспечивает возможность циркуляции и перемешивания СВ из одной КС в другую и исключает возможность сброса содержимого КС в канализацию при нарушении процесса. Концентрация сбраживаемых в-в в СВ (исходя из экономич. соображений) должна лежать в пределах 1—3%.

С. Конобеев

61394. Радиоактивные сточные воды от охлаждения атомных реакторов; их обезвреживание и удаление. Жежула (Radioaktivní reaktorové odpadové vody, jejich zneškodnění a odkliz. Zežula Ivan), Pracovní lékař, 1957, 9, № 5, 431—439; № 6, 538—547 (чешск.).

Подробный систематизированный обзор. Библ. 106 назв. М. И.

61395. Сточные воды цехов гальванических покрытий. Фольц (Galvanotechnische Abwässer. Volz K.), Metalloberfläche, 1958, 12, № 1, 1—4 (нем.).

Описаны известные методы обработки СВ. Отмечается возможность образования хлоридов при окислении цианидов Cl<sub>2</sub> (рекомендуется pH 8,5), необходима отдельная обработка CN-содержащих СВ без смешения их с кислыми СВ. В связи с быстрым заиливанием (при нейтр-ции сернокислотных СВ — загниванием) рекомендуется избегать нейтр-ции СВ в ямах, загружаемых CaCO<sub>3</sub>. При нейтр-ции щел. СВ, образующихся при обработке легких металлов (Al) кислыми СВ, может выпадать Al(OH)<sub>3</sub>. Для получения последнего в легко флокулируемой форме рекомендуется нейтр-цию производить до pH 6,5—7,6. Карбидный шлам, образующийся на предприятиях, рекомендуется собирать в отдельных ямах для использования в качестве нейтрализующего материала. П. Кандзас

61396. Очистка отходов гальванических ванн от цианидов. Роббинс (Now to dispose of cyanide plating wastes. Robbins B. H.), Iron Age, 1957, 180, № 22, 92—94 (англ.).

Очистка р-ров гальванич. ванн от карбонатов производится добавкой к ним Ca(OH)<sub>2</sub>. Образующийся при этом осадок CaCO<sub>3</sub> содержит цианиды, которые препятствуют непосредственному сбросу его в отвалы. Для освобождения осадка CaCO<sub>3</sub> от цианидов к нему добавляют 10-кратное (по весу) кол-во воды, размешивают и обрабатывают р-ром NaOCl из расчета, чтобы остаточная концентрация свободного Cl составляла 200 мг/л. Остающийся осадок отфильтровывают, продувают воздухом и удаляют в отвалы. Часть фильтра сбрасывают в канализацию, а остаток применяют для обработки новой порции осадка CaCO<sub>3</sub>. Б. Краснов

61397. Очистка сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной и картонной промышленности. Гем, Лардьер (Waste treatment in the pulp, paper and paperboard industries. Gehm Harry W., Lardier Nicholas J.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 3, 287—295 (англ.).

Последовательное применение осветлителей и скочных песчаных фильтров дает возможность использовать очищ. СВ для внутриводочных целей. Использование при отстаивании Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и активированной кремнекислоты (АК) дает эффект осветления 90%. При флотации «белых вод» с использованием Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и АК концентрация грубодисперсных примесей (ГДП) снижается до 220 мг/л. Вакуум-флотация СВ позволяет снизить концентрацию ГДП до 54,5 мг/л. Биохим. очистка СВ предприятий, получающих крафт-целлюлозу, снижает БПК на 90—80%. Использование окислительных прудов позволяет снизить БПК СВ до 10 мг/л. Выпариванием сульфитных щелоков удается получить товарный продукт. В некоторых случаях СВ используют для орошения. Б. Краснов

61398 П. Аппарат для очистки воды. Аткинсон (Liquid treatment apparatus. Atkinson Herbert J.). Пат. США 2745550, 15.05.56

Описана конструкция аппарата, предназначенного для загрузки зернистого материала, который при контакте с фильтрующейся через него жидкостью должен медленно растворяться. Аппарат имеет форму вертикального цилиндра, разделенного внутренними перегородками, идущими вдоль оси, на 4 полости; две полости заполнены загрузкой, напр., силикатом натрия, две другие свободны от нее. В перегородках между свободными и заполненными полостями имеются ряды узких щелей. Трубы для подвода и отвода жидкости присоединяются снизу, каждая к одной из свободных полостей.

Н. Субботина

61399 П. Аппарат и метод для обработки и осветления воды. Келли, Кивари (Apparatus and method

for liquid treatment and clarification. Kelly Earl M., Kivari Arthur M. [Process Engineers Inc.]. Пат. США 2775556, 25.12.56

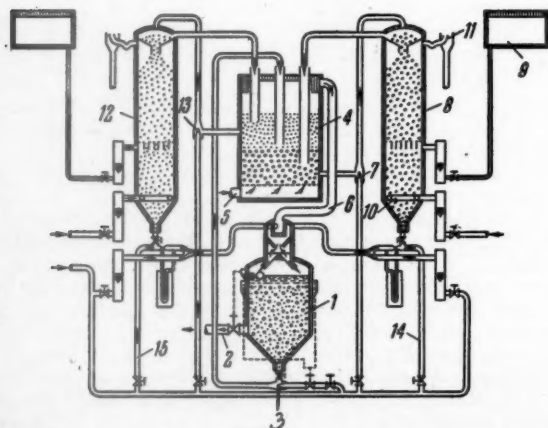
Для осветления и умягчения питьевой воды предложен осветлитель со взвешенным слоем. Он представляет собой цилиндрич. резервуар, центральная часть которого, отделенная колоколообразной подвесной перегородкой, является зоной р-ции, периферийный отсек — зоной осветления воды. В центре резервуара находится вертикальная труба, имеющая прорези в верхней части и придонные перфорированные трубы. На половине высоты трубы имеются окна, на уровне которых (внутри трубы) вращается пропеллер, обеспечивающий циркуляцию воды со взвешенным осадком в трубе и в зоне р-ции. Исходная вода подводится в верхнюю часть зоны р-ции и выводится из нее в зону осветления по зазору, между нижним краем подвесной перегородки и дном резервуара. Осветленная вода собирается радиальными желобами в круговой лоток, по которому удается из осветлителя. Л. Ф.

61400 П. Процесс очистки воды. Эммонс, Лодердейл (Process for water decontamination. Emmons Ardath H., Lauderdale Robert A., Jr) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2752309, 26.06.56

Для устранения радиоактивности воды, содержащей изотопы Ru, Zr, Sr, Ce, Cs, Nb, Tl и редких элементов, рекомендуется последовательное фильтрование воды через слой стальной ваты, обожженной глины, активного угля, Н-катионита и ОН-анионита (возможно как раздельное, так и совместное Н—ОН-ионирование). Примерные соотношения вышеперечисленных слоев (по весу): 50:37:12:144. Размер фильтров определяется производительностью установки. Скорость фильтрования 0,6—12 м/час (в среднем 7,2 м/час). Для лаб. целей могут быть использованы стеклянные колонки диам. 20 мм и высотой 650 мм. Единицей объема загрузки может быть обработано до 82 объемов воды при радиоактивности фильтрата в конце рабочего цикла ~0,04% от исходной. Распределение поглощенной радиоактивности по отдельным слоям загрузки следующее: стальная вата 85—86%, глина и активный уголь 2—12%, катионит и анионит 2—11%.

Н. Субботина

61401 П. Непрерывный процесс ионного обмена. Фитч (Continuous ion exchange treatment. Fitch Elliot B.) [Dorr-Oliver Inc.]. Пат. США № 2767440, 16.10.56



Предложен непрерывный процесс обессоливания воды смесью гидравлически разделяемых анионита (А)

и катионита (К). Последние загружаются в адсорбер 1, где через них фильтруется вода. Обессоленная вода отбирается через 2, а смесь А и К отводится в нижней конич. части 1 и водоструйным эжектором 3 подается в середину сепарационной камеры 4. Под действием потока воды, подаваемой в нижнюю часть 4 через штуцер 5, происходит отделение К (собирающегося в нижней части 4) от А (собирающегося в верхней части 4). По переливной трубе 6 вода из 4 перетекает в 1. К из 4 водоструйным эжектором 7 подается в аппарат 8 для регенерации. Регенерирующий р-р подается в среднюю часть 8 из емкости 9. В нижней части 8 по трубе 10 подается вода для промывки К. Отработанный регенерирующий р-р и промывная вода удаляются из 8 через переливную трубу 11. Регенерация А осуществляется аналогичным образом в аппарате 12, куда А подается эжектором 13. Регенерированные К и А отбираются из нижней части 8 и 12 и потоком воды по трубам 14 и 15 подаются в верхнюю часть 1.

61402 П. Процесс регенерации ионита. Стромкунст, Ринте, Вирман (Process for regenerating ion exchange material. Stromquist Donald M., Reents August C., Veerman Marvin E.) [Illinois Water Treatment Co.]. Пат. США 2771424, 20.11.56

Для регенерации ионитных фильтров со смешанной загрузкой предлагается пропускать (после гидравлич. разделения ионитов) одновременно через верхний слой (анионит) сверху вниз р-р щелочи, а через нижний слой (катионит) снизу вверх р-р к-ты. Оба встречные потока отводятся через промежуточное распределительное устройство, расположенное на уровне границы раздела слоев ионитов. Р-ры к-ты и щелочи взаимно блокируют друг друга, предотвращая их проникание в другой ионит. Регенерацию ионитов можно вести и последовательно, используя в качестве блокирующей жидкости воду, пропускаемую навстречу регенерирующему р-ру к-ты или щелочи. А. Маме

См. также: Анализ:  $\text{SO}_4^{2-}$  60645, 60648;  $\text{O}_2$  61263. Свойства примесей: константы, диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$  60320; свойства  $\text{SiO}_2$  в водных р-рах 60533; устойчивые крист. структуры  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  59967. Физ.-хим. основы технологии: растворение известняка 60548. Внутренние котловые процессы: диаграммы плавности двойных систем из гидроокисей и солей щелочных металлов 60182. Иониты: обзор 60378. Коррозия: подогревателей воды 61314; паровых котлов 61346; паровых котлов труб котлов 61315; влияние  $(\text{NaPO}_3)_6$  на коррозию 61345; защита от коррозии котельных установок 61298; паровых и конденсаторных систем 61347. Аппаратура и к.-и. приборы 61266

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий

61403. Об охране здоровья служащих (от действия радиоактивных излучений). Иосидзава, Косэйсай, J. Public Health, 1956, 19, № 6, 22—25 (японск.)

61404. Гигиена труда при работе с закрытыми источниками гамма-излучения. Тарасенко Н. Ю., Тр. Всес. конференции по мед. радиол. Вопр. гигиены и дозиметрии. М., Медгиз, 1957, 11—18

Приведены гигиенич. принципы оценки условий труда при работе с источниками активностью 400 мз-экв Ra и более. Описаны условия труда при ра-

боте на 47 м-экв уменьшения дозы ист 61405.

цить (1) мique. diol, 1 нем.) 61406.

Косю (японск) 61407.

тивност 1956, 1 61408.

ности, ядерно сионне) nucléa 133, № 61409.

ществе № 6, 1 61410.

ными сос., 1 (японск) 61411.

рым актив Вес. к дозимет

В вод актив) ·2H<sub>2</sub>O (1 конц-иях блюдало рабочих

открыты стиц на работаю

а-частиц оказалис ла, вини

тающих не обнару сти пок

труда ф укритий ми, пери ды, степ

ния, спе цинские 61412.

зиметр М. С., гигиен Метод от 0,005

тока теп регистра тепловы зовать к

ля, так 2 недел фосфора зиметров 61413.

улавли частиц

19 Химия



боте на установке с препаратом активностью 47 экв Ra, рекомендуемая схема и планировка помещения для работы на аппаратах ГУП со всеми видами источников.

Л. Еловская

61405. Экспериментальные проблемы химической защиты от рентгеновского излучения. Эрве, Мевиссен (Problèmes expérimentaux de radioprotection chimique. Herve A., Mewissen D. J.), J. belge radiol., 1958, 41, № 1, 59—110 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

61406. Обработка продуктов ядерного распада.— Косю эйсэй. J. Public Health, 1956, 19, № 6, 11—14 (японск.)

61407. Меры по уничтожению продуктов радиоактивного распада. Саго Косю эйсэй, J. Public Health, 1956, 19, № 6, 17—21 (японск.)

61408. Профилактические задачи техники безопасности, связанные с промышленным применением ядерной энергии. Цундель (Les problèmes professionnels posés par l'utilisation industrielle de l'énergie nucléaire. Zundel G.), Recueil méd. vétérin., 1957, 133, № 11, 795—836 (франц.)

61409. О загрязнении воздуха радиоактивными веществами.— Косю эйсэй, J. Public Health, 1956, 19, № 6, 15—16 (японск.)

61410. Защита от воздуха, зараженного радиоактивными изотопами. Нодзакэ J. Instrum. Control Assoc., Japa, Кэйрё канри, 1957, 6, № 1, 22—26 (японск.)

61411. Вопросы гигиены труда при работе с некоторыми солями урана в производстве химических реактивов. Андреева О. С., Беркутова И. Д., Тр. Всес. конференции по мед. радиол. Вopr. гигиены и дозиметрии. М., Медгиз, 1957, 33—38

В воздухе рабочих помещений (на произ-ве хим. реактивов) при работе с  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $\text{UO}_3$  обнаружена пыль соединений U в конц-ях 0,02—0,48 мг/м<sup>3</sup>. Наибольшее содержание наблюдалось при пересыпке U в банки.  $\beta$ -Излучение на рабочих местах 1,3—67  $\beta$ -частиц на 1 см<sup>2</sup> в 1 сек. (над открытым контейнером с окисью-закисью U 200  $\beta$ -частиц на 1 см<sup>2</sup> в 1 сек. при длительности пребывания работающих 30 мин. в день).  $\alpha$ -Излучение 90—2200  $\alpha$ -частиц на 150 см<sup>2</sup> в 1 мин. Наиболее загрязненными оказались поверхности из дерева, наименее — из стекла, винишлеста. При медицинском обследовании работающих (стаж 1½—2 года) существенных изменений не обнаружено, за исключением некоторой лабильности показателей крови. Рекомендуется: механизация труда фасовщик, разработка конструкций боксов и укрытий для работы с порошкообразными соединениями, периодич. контроль за состоянием воздушной среды, степенью загрязненности помещения, оборудования, спецодежды, рук работающих, периодич. медицинские осмотры.

Т. Бржевская

61412. Люминесцентный метод индивидуального дозиметрического контроля (ИЛК). Порошина М. С., Тр. Всес. конференции по мед. радиол. Вopr. гигиены и дозиметрии. М., Медгиз, 1957, 137—140

Метод применим для определения доз  $\gamma$ -излучения от 0,005 до 1000 рентген, а также для дозиметрии потока тепловых нейтронов. Возможна одновременная регистрация смешанных доз  $\gamma$ -излучения и потока тепловых нейтронов. Дозиметры ИЛК можно использовать как для ежедневного индивидуального контроля, так и для контроля дозы, полученной в течение 2 недель. Приведена зависимость величины вспышки фосфора SrS — Eu, Sm от времени хранения, т-ры дозиметров и величины доз.

Л. Еловская

61413. Экспериментальные песочные фильтры для улавливания взвешенных в воздухе радиоактивных частиц. Йодер, Эмпсон (Experimental sand fil-

ters for airborne radioactive particulates. Yoder R. E., Empson F. M.), Public Works, 1957, 88, № 12, 94—95 (англ.)

Найдено, что дешевым и эффективным фильтрующим материалом для очистки воздуха от взвешенных в нем радиоактивных частиц может служить речной песок при скорости потока через фильтрующий слой, равном 0,1 см/сек. Песок необходимо подбирать по возможности со сферич. зернами, максимально однородными по размерам в пределах 20—30 меш. Для такого фильтра существует критич. по наибольшей пропускной способности размер частиц аэрозоля, равный 0,35  $\mu$ . Частицы с размерами выше и ниже критич. улавливаются более эффективно. Сопротивление фильтра составляет ~ 3 мм вод. ст. на 1 м высоты фильтрующего слоя. Эксперим. лабор. фильтр, давший 100%-ное улавливание из воздуха радиоактивных частиц Rh и J, состоял из 4, последовательных по ходу потока слоев (в мл): сухого песка 4000, влажного песка 1200, гашеной извести 1200 и древесного угля 600. Ю. Скорецкий

61414. Защита экранированием с хорошей видимостью для работы с радиоактивными материалами.

Уэстфал (Safe shielding with high visibility while handling «hot» materials. Westphal Ray C.), Chem. Process., 1957, 20, № 6, 20—21, 235—236 (англ.)

В атомной лаборатории фирмы Вестингауз (США) изучаются механич. и физ. свойства применяемых для ядерных реакторов топливных и конструктивных материалов: Zr, Be, Al, нержавеющей стали, Cd, B, U и Th. Материалы подвергаются предварительной бомбардировке в реакторах и их радиоактивность достигает 1 млн. кюри. Испытание таких «горячих» материалов производится в отдельных ячейках размерами 1,8 × 1,5 м, окруженных защитными стенами толщиной 915 мм из феррофосфорного агрегатированного бетона с уд. в. 4,8. Эти стены в состоянии полностью заглушить излучение интенсивностью > 300 000 рентген/час, при предельно допустимой дозе облучения персонала в 0,3 рентгена в неделю. Каждая ячейка оборудована манипулятором для наблюдения за находящимися внутри приборами и снабжена окном толщиной 915 мм и весом ~ 3 т, дающим такую же защиту от излучения, как и стены. Одно окно составлено по толщине из 8 панелей нетемнеющего свинцового стекла с уд. в. 6,8 на холодной стороне (300 мм) и 3,3 на горячей стороне (560 мм). Промежутки между панелями залиты тонким слоем минер. масла, что уменьшает потери прозрачности из-за отражения света внутренними поверхностями панелей.

Ю. Скорецкий

61415. Обезвреживание и рассеивание радиоактивных отходов.— (Disposal and dispersal of radioactive wastes.—), Science, 1956, 124, № 3210, 17—19 (англ.)

Рассмотрены методы удаления радиоактивных отходов и кол-во этих отходов в зависимости от способов переработки топлива, вида топлива, степени и характера использования изотопов, типа реакторов и т. п. Подчеркивается, что вопрос полного обезвреживания и рассеивания радиоактивных отходов атомной промышленности с каждым годом становится более острым в международном масштабе. В 1965 г. кол-во тепловой энергии, вырабатываемой ядерными реакторами лишь в США, составит 11 млн. кВт, из которых ~ 20% будет приходится на долю морского флота; при этом за сутки будет образовываться ~ 10 кг продуктов распада U.

О. Мартынова

61416. Повреждение кожи ионизирующим излучением при нанесении светящихся красок. Бруннер, Бём, Гора (Poškození kůže ionisujícím zářením při nanášení svítících barev. Bruckner J., Böhm E. m., Hora Z. d.), Pracovní lékař., 1957, 9, № 5, 417—420 (чешск.)

При санитарном обследовании цехов з-да, где на приборы наносились радиоактивные светящиеся краски, обнаружено, что излучение (И) в 2—15 раз превышало фон. Фон превышало И: в 40 см от одежды работающих в 100 и более раз; с левой стороны груди, где работник опирался на край стола — в 40 раз; от кожи рук после мытья их теплой водой с мылом в 3—7 раз; от рабочей одежды после обычной стирки в 40 раз. Значительное загрязнение обнаружено на волосах работающих. Доза И за 8-часовой рабочий день (в рентгенах): от пола цеха 0,72, под вытяжным шкафом 0,32, на коже пальцев правой руки 1,36. У трех рабочих (стаж от 3 месяцев до 3 лет) обнаружены дерматит, эрозия на 3-м члене 2-го и 4-го пальцев, изменения ногтей. В одном случае установлен лейкоцитоз (10—12 тыс. в 1 мм<sup>3</sup>). При внутривенном введении Na<sub>2</sub>Ca-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты в одном случае в моче обнаружена радиоактивность (на 5% выше фона). Т. Бржевская

**61417.** О защитных красках, предохраняющих от радиоактивных излучений. Тэран, Оцуки, Камикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 2, 153—155 (японск.)

**61418.** К вопросу о хроническом отравлении окисью углерода. Виланд (Zur Frage der chronischen Kohlenoxydvergiftung. Wieland Heinz), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserfachmännern, 1957, 37, № 6, 121—123 (нем.)

Кратко рассмотрено специфич. (не связанное с кислородным голоданием) и неспецифич. действие СО на различные органы и характер защитных р-ций организма. Сделан вывод, что хронич. отравлений СО не существует. И. Большов

**61419.** Оценка опасности загрязнения воздуха окисью углерода при использовании внутри помещений подъемных автотележек, работающих на пропане. Холл, Миллер, Райли, Шербергер (Evaluation of the carbon monoxide hazard from indoor use of propane — fueled fork lift trucks. Hall David A., Miller Franklin A., Riley Edward C., Scherberger Richard F.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1957, 18, № 4, 355—359 (англ.)

При использовании внутри складов, имеющих малую кубатуру, подъемных автотележек, работающих на бензине, даже при хорошо отрегулированных двигателях (в выхлопных газах содержится всего ~ 1,5% СО) средняя конц-ия СО в воздухе помещений составляет 400—1000 ч. на млн., у плохо отрегулированных двигателей выхлопные газы содержат 6—7% СО. При работе двигателей на пропане содержание СО в выхлопных газах уменьшается до 0,1%, а в воздухе помещений до 75—150 ч. на млн. Приводится схема и описание переделки двигателя для перевода его с бензина на пропан. Ю. Скорецкий

**61420.** Интоксикация гидридами бора (боранами) у человека. Лоу, Фриман (Boron hydride (borane) intoxication in man. Lowe Harry J., Freeman Gustave), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 6, 523—533 (англ.)

Представлены результаты клинич. и лабор. обследования 83 рабочих, подвергающихся потенциальной опасности отравления бороводородами (диборан, пентаборан и декаборан). Подробно описано 8 наиболее тяжелых случаев острого отравления. Все три продукта обладают нейротропным действием, диборан раздражает органы дыхания. Отравление возникает при вдыхании паров, путем абсорбции через кожу (особенно продуктов с высоким мол. весом). Симптомы острой интоксикации: головная боль, головокружение, сонливость, беспокойство, слабость, озноб, тремор. В тяжелых случаях дезориентация, спутанность сознания, кома. Установлены также острые поражения печени и

почек (уремия), подтвержденные лабор. исследованиями функционального состояния этих органов. Все острые отравления были обратимыми. Библ. 18 назв. Н. Кулагина

**61421.** Определение свинца в полуде. Русин Н. М., Крылова М. И., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 10—11, 44—46

Подробное описание метода, разработанного И. П. Светловым в Гос. н.-и. ин-те им. Эрисмана. Точность метода  $\pm 10\%$ . По санитарному законодательству СССР полуда пищевой посуды может содержать  $\leq 1\%$  Pb. Т. Бржевская

**61422.** Методика определения свинца в глазурованной посуде. Русин Н. М., Крылова М. И., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 10—11, 47—49

Подробное описание методики. Пищевая посуда признается удовлетворительной при полном отсутствии Pb в глазури. Т. Бржевская

**61423.** Исследования промышленных отравлений свинцом. VII. Судьба свинца, введенного в организм.

2. Введение через полость рта RaD морским свинкам. Хориути, Овада, Хоригути, Накано, Кобаяси, Окада, Вада, Югэ. 3. Интратрахеальное введение RaD морским свинкам. Хориути, Овада, Хоригути, Кобаяси, Окада, Накано, Уэки, Югэ (Horiuchi Kazuya, Owada Ken-ichi, Horiguchi Shunichi, Nakano Muneko, Kobayashi Hirotaka, Okada Akira, Wada Nozomu, Yuge Masako), Игаку то сэйбуцукан. Med. and Biol., 1956, 41, № 5, 183—187; 42; № 2, 43—47 (японск.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 10687.

**61424.** Изучение отравления ванадием у рабочих газовых заводов. Фир, Тайпер (A study of vanadium poisoning in gas workers. Fear E. L., Tyler F. H.), Trans. Assoc. Industr. Med. Officers, 1958, 7, № 4, 153—155. Discuss., 156—157 (англ.)

Среди персонала з-дов, газифицирующих жидкое топливо, наблюдаются случаи отравления V. Наибольшей опасности подвергаются рабочие, занятые удалением использованного катализатора и чистой камер. Самыми частыми симптомами являются почернение языка и зубов, металличес. вкус во рту, раздражение носоглотки, сухой кашель, анорексия. Причиной отравления является загрязнение воздуха окислами V в ванадатами (содержание в топливе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> составляет 0,004—0,060%). В качестве защитных мер предложены комбинезоны с затяжками на лучезапястном и плечелоктевом суставах, рукавицы, резиновые башмаки и полиленовый капюшон со смотровым стеклом. Внутри капюшона под небольшим избыточным давлением подается чистый воздух. Н. Шумский

**61425.** Отравление мышьяком в промышленности. Сообщение о двух случаях. Грейг, Брайдоу, Гаррисон, Долтон (Arsine poisoning in industry. A report of 2 cases. Greig H. B. W., Bradlow Basil A., Harrison C., Dalton J. P.), S. Afric. Med. J., 1958, 32, № 4, 101—104 (англ.)

Описаны 2 случая отравления рабочих в произ-ве AsH<sub>3</sub>, которые являются первыми, известными в Южной Африке. Кратко описан механизм токсич. действия AsH<sub>3</sub>, указаны смертельные конц-ии, клинич. симптомы отравления (гемолитич. анемия, олигурия, анурия, боли в животе, тошнота, понос, рвота и др.). Библ. 23 назв. Г. Заев

**61426.** Метод санитарно-химического исследования эмалированной и алюминиевой посуды. Крылова М. И., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 10—11, 37—43

Подробно описан метод определения Sb, As, Pb, Zn, Cu в эмалированной (ЭП) и алюминиевой посуде



(АП), основанный на кипячении в исследуемой посуде 4%-ной уксусной к-ты (для ЭМ) и 2%-ной уксусной к-ты, содержащей 0,5% растворимого крахмала (для АП) с последующим исследованием уксуснокислой вытяжки. Приводится ф-ла определения сухого остатка и список необходимых реактивов.

Т. Бржевская  
61427. Предосторожности при работе с едкими веществами. Зайниш (Vorsicht beim Umgang mit Ätzstoffen. Saynisch F.), Wissen und Leben, 1958, 3, № 1, 49—51 (нем.)

Кратко описана клинич. картина поражений щелочами и к-тами (особенно плавиковой, азотной, хромовой), меры первой помощи при ожогах. Указано, что взаимная нейтрализация к-т и щелочей на тканях организма дает положительный эффект лишь в ранние сроки. Для предупреждения поражений едкими в-вами рекомендуется строгое соблюдение правил техники безопасности, правильная организация приточно-вытяжной вентиляции, использование средств индивидуальной защиты (очки, резиновые перчатки и сапоги, кислотоустойчивая одежда), инструктаж работающих. Сосуды с сильно действующими в-вами не должны находиться сверху, должны быть плотно закрыты и иметь соответствующую этикетку. Нельзя использовать для хранения к-т и щелочей сосуды, предназначенные для питьевой воды.

Р. Никонова  
61428. Диизоцианат толуола. Техника безопасности и медицинский контроль при производстве изделий из полиуретанового пенопластика. Сандс, Боффарди, Джеймс, Ланди, Уолш (Toluene diisocyanate. Engineering and medical control of exposures in polyurethane foam manufacturing. Sands Frederick W., Boffardi Guy, James Kenneth E., Lundy Warren, Walsh W. S.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1957, 18, № 4, 331—334 (англ.)

В произ-ве амортизаторов из полиуретанового пенопластика основная операция состоит в р-ции между двумя р-рами: 1) смеси катализатора, воды и смолы и 2) смеси смола-диизоцианат толуола (ДИТ) (65% изомера 2,4 и 35% 2,6). До реконструкции вентиляционной системы имели место 42 случая заболевания (раздражение дыхательного тракта) среди обслуживающего персонала. В этот период замеров конц-ии ДИТ в воздухе помещений не производилось, но предполагается, что она превышала допустимую норму в 0,1 ч. на млн. Регулярные замеры после реконструкции вентиляции показали конц-ию ДИТ 0,04—0,06 ч. на млн. без случаев заболеваний. Вентиляция приточно-вытяжная, объем отсасываемого воздуха 27 000 м<sup>3</sup>/час, скорость воздуха перед зонтами и колпаками ~ 1 м/сек, приточный воздух увлажняется. Приведены схемы вентиляции и перечень мероприятий по контролю безопасности работы с ДИТ.

Ю. Скорецкий  
61429. Гигиеническая характеристика условий труда при применении нового протравителя — гексахлорбензола. Савицкий И. В., Врачебн. дело, 1957, № 12, 1326—1327

В воздухе рабочей зоны при расфасовке гексахлорбензола (I), загрузке его, перемешивании с семенами, выгрузке протравленных семян, транспортировке и загрузке их в сеялки конц-ии I колебались от 0,0002 до 0,1 мг/л (содержание I определялось по Cl). Наибольшие конц-ии I (до 0,1 мг/л) наблюдались при сухом протравливании методом перелопачивания, особенно в закрытом помещении. При протравливании зерна машинным способом наибольшие конц-ии I в воздухе (до 0,48 мг/л) отмечались при выгрузке протравленного зерна в упаковочном отделении (в результате недостаточной герметизации оборудования). Работавшие жаловались на чувство разбитости, слабость,

утомляемость, головную боль, чувство жжения в полости рта и носа, сухость слизистых оболочек. В экспериментах на животных установлено, что при ингаляционной заправке I в конц-иях 0,3, 0,1 и 0,05 мг/л развивалась выраженная интоксикация: часть животных погибала.

Т. Бржевская  
61430. Токсичность 3-(р-хлорфенил)-1,1-диметилмочевины (монурона) при хроническом отравлении. Ходж, Мейнард, Даунс, Кой (Chronic toxicity of 3-(p-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea (monuron). Hodge Harold C., Maynard Elliott A., Downs William L., Coyle Robert D.), Arch. Industr. Health, 1958, 17, № 1, 45—47 (англ.)

В хронич. опытах на собаках и крысах (длительностью 1 и 2 года соответственно) исследована токсичность гербицида монурона (М) путем добавления в пищу 2,5, 12,5, 25 мг на 1 кг веса (для собак); 0,0025, 0,025 и 0,25% к весу пищи (для крыс). При действии вышних доз обнаружена небольшая анемия, поражения печени и легких; у крыс, кроме того, часто наблюдались фиброаденомы и лимфомы. Наличие аналогичных изменений у части контрольных животных позволяет авторам утверждать, что исследованные дозы М безвредны даже при продолжительном введении. Конц-ии М в пище порядка 250—500 ч. на млн. считают не действующими. Библ. 5 назв.

Н. К.  
61431. Наблюдения над токсичностью дилдрина, инсектицида, применяемого для борьбы с малярией. Варгас, Гарса-де-лос-Сантос, Колорадо-Ирис (Observaciones sobre la toxicidad de la dieldrina, insecticida usado para erradicar al paludismo. Vargas L., Garza de los Santos A., Colorado Iris R.), Gac. méd. México, 1957, 87, № 5, 345—356 (исп.)

Установлены смертельные дозы дилдрина (I). Показано, что токсичность I увеличивается при введении в организм простигмина и ацетилхолина и уменьшается или исчезает при применении атропина.

Е. Стефановский  
61432. Роль местных климатических условий в проблемах предотвращения загрязнения атмосферы. Дейние (Effect of local weather on airpollution problems. Danis A. L.), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1957, 83, № 6, Part 1, 1463-1—1463-10 (англ.)

При сооружении новых промышленных предприятий, работа которых связана с опасностью загрязнения атмосферы газовыми и пылевыми выбросами, необходимы надежные данные о местных климатич. условиях (МКУ), основанные на систематич. метеорологич. наблюдениях. Способность атмосферы рассеивать выбрасываемые в воздух загрязнения может быть в 1000 раз больше при одних МКУ, сравнительно с другими. Разница в МКУ зависит от топографии, строения почвы, густоты, вида и расположения растительного покрова, площади свободной водн. поверхности, местонахождения и типа застроенных зон. Эта разница в МКУ может быть значительной даже на расстояниях в 40—60 км, что иллюстрируется графиками различных «роз ветров» для трех соседних (35—200 км) городов во Флориде. Рассматриваются 5 типичных случаев действия МКУ на диффузию выбрасываемых в атмосферу загрязнений в условиях стабильных, нестабильных, инверсных и адиабатич. изменений температурного градиента воздуха с высотой подъема над урвнем почвы.

Ю. Скорецкий  
61433. Постоянный контроль загрязнения воздуха и промышленная гигиена. Валло, Бернущон, Курбо (Le contrôle continu de la pollution de l'air et l'hygiène industrielle. Vallaud A., Bernuchon J., Courbot J.), Trav. et sécur., 1957, 9, № 11, 518—523 (франц.)

Проведены 3 серии длительных замеров конц-ии СО и других загрязнений в воздухе большого склада, работники которого страдали от неприятных ощущений: головных болей, сонливости, слабости, раздражения гортани и дыхательного тракта. Замеры СО производились регистрирующим ИК-анализатором непрерывного действия чувствительностью 1—2 мл/м<sup>3</sup> воздуха. Замерами обнаружены средние конц-ии СО в воздухе склада 25—50 мл/м<sup>3</sup>, при частых пиках длительностью 5—15 мин. с конц-ией 100—150—175—200 мл/м<sup>3</sup>. Допустимая норма содержания СО при длительном пребывании людей составляет 100 мл/м<sup>3</sup>. Другие загрязнители воздуха — SO<sub>2</sub> и частицы несгоревших углеводородов — обнаружены лишь в незначительных кол-вах.

Ю. Скорецкий

**61434.** Объемно-планировочная компоновка как фактор оздоровления воздушной среды производственных помещений химических цехов. Фрухт И. А., Гигиена труда и проф. заболевания, 1958, № 1, 57—60

Правильное решение конструкции и размещения оборудования и архитектурно-строительной части производственных зданий является одним из мероприятий по охране труда, так как дает возможность отвести за пределы рабочей зоны или разбавить до допустимых пределов тепло- и газовыделения. Температурный режим помещения зависит от размещения теплоотдающей аппаратуры и трубопроводных коммуникаций по его высоте. При расположении аппаратуры внизу т-ра повышается во всем помещении, при верхнем расположении нижняя зона имеет более низкую т-ру, что объясняется условиями естественной конвекции воздушных потоков. Рассматриваются преимущества однорядной и недостатки двухрядной и многорядной расстановки оборудования. Указывается, что эти недостатки частично ликвидируются при помощи правильного расположения рабочих мест, устройства отверстий в полу (при наличии внизу вентилируемого помещения) и устройства проемов в междустажных перекрытиях. Большое значение имеет равномерность размещения приточных проемов по контуру наружных стен с таким расчетом, чтобы зоны длительного пребывания рабочих находились в области непосредственного воздействия потоков воздуха, вызываемых естественной конвекцией.

И. Лекае

**61435.** Метод анализа углекислого газа, содержащегося в воздухе. Лим Вар Пхен, Ли Ен Эп, Чон сон якхак, 1957, № 3, 52—56 (кор.)

**61436.** Определение ароматических углеводородов в загрязненном воздухе. Томас, Теббенс, Му-жан, Санборн (Determination of aromatic hydrocarbons in polluted air. Thomas Jerome F., Tebbens Bernard D., Mukai Mitsugi, Sanborn Eldon N.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1835—1840 (англ.)

Разработана методика идентификации отдельных компонентов загрязняющих атмосферу органич. в-в (ОВ), являющихся продуктами неполного сгорания топлива, основанная на том, что большинство таких ОВ, будучи конденсированными многоядерными ароматич. углеводородами или их производными, флуоресцирует под действием УФ-лучей. Проба загрязненного воздуха просасывается через фильтр из ватманской бумаги (№ 40, 41, 42 или 44) и каждый фильтр проявляется в трех различных водн. р-рах CH<sub>3</sub>COOH, с конц-иями соответственно 40, 60 и 80%. Хорошо высушенные препараты анализируются хроматографически, определением кривых поглощения УФ-излучения, снятием флуоресцентных кривых и электрофоретически. Для идентификации неизвестных компонентов ОВ полученные хроматограммы и кривые сопоставляются с заранее приготовленными хроматограм-

мами и кривыми для известных в-в. С помощью этой методики было обнаружено > 40 отдельных компонентов ОВ в пробах загрязненного атмосферного воздуха.

Ю. Скорецкий

**61437.** Новый весовой метод быстрого определения содержания и гранулометрического состава пыли в атмосфере производственных помещений. Дик, Бика (O nouă metodă expeditivă pentru determinarea gradului de dispersie și dozarea gravimetrică concomitentă a particulelor de praf în atmosfera încăperilor industriale. Dick I., Bica V.), Bul. științ. și tehn. Inst. politehn. Timișoara, 1956, 1, № 2, 333—344 (рум.; рез. франц., русск.)

Предложен новый весовой метод быстрого определения гранулометрич. состава и содержания пыли в атмосфере производственных помещений. Прибор для определения состоит из набора стеклянных трубок, между которыми установлены пористые пластинки (из стекла или керамики). Размер пор пластинок, а также их вес — известны. Пластины устанавливаются в порядке убывания размера пор, а последняя пластинка — сплошная, причем воздух проходит через зазор между последней и стенкой трубки. На этой пластинке осаждаются частицы размером < 1 м. Через прибор просасывают известный объем воздуха, после чего пластинки взвешивают. По прибавлению веса вычисляют содержание той или иной фракции пыли в воздухе. Проведение параллельных опытов, а также сравнение нового метода с ситовым анализом показали, что метод достаточно точен, хотя скорость просасывания воздуха несколько влияет на результат определения. Приведены результаты исследования гранулометрич. состава различных промышленных пылей.

Э. Хаимский

**61438.** Усовершенствование иммерсионной микроскопии в применении к промышленной гигиене. Кросмон (New developments in dispersion staining microscopy as applied to industrial hygiene. Crossmon Germain C.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1957, 18, № 4, 341—344 (англ.)

Описываются усовершенствования в технике приготовления иммерсионных препаратов для микроскопич. распознавания частиц взвешенной пыли, отобранных из воздуха методами электро- и термоосаждения или фильтрацией. Даны рекомендации по подбору объективов, конденсаторов и удерживающей среды с высокими характеристиками преломления и рассеивания. Библ. 7 назв.

Ю. Скорецкий

**61439.** Ионофоретический и хроматографический анализ единичных частиц пыли. Тернер (Ionophoretic and chromatographic analysis of single dust particles. Turner B. M.), Nature, 1957, 180, № 4600, 1472—1473 (англ.)

Разработан микроскопич. метод хим. анализа отдельных частиц (Ч), находящихся в смеси с Ч другого состава. Метод пригоден для распознавания неизвестных Ч атмосферной пыли и состоит в наблюдении очень тонких жидкостных пленок, полученных на чистой поверхности стекла в увлажнительной камере и кратковременно экспонированных в пробе изучаемой атмосферы. Зоны растворения обнаруживаются с помощью запотеваний, наблюдаемых интерферометрически или хроматографически. Ч образуют «ореолы» или кольцевые следы загрязнений диам. ≥ 1 м, гидрофобного или гидрофильного характера, в зависимости от состава Ч и их растворимости в жидкостной пленке. Контрастное изображение может быть усилено подогреванием, применением паров аммиака, конденсацией на поверхности Ч пленок к-ты или воды толщиной 0,1—10 м. Нерастворимые Ч или Ч субмикронных размеров обнаруживаются по окружающим их кольцам капиллярной конденсации. Распознавание не-



известных Ч производится сопоставлением с Ч извест-  
ного состава.

**61440.** Контроль пылеулавливания в промышленных процессах. Берджесс (Dust control of industrial processes. Burgess J. L.), Brit. J. Industr. Safety, 1957, 4, № 42, 69—72 (англ.)

Приведен ряд приспособлений различных конструкций для улавливания пыли в процессе работы нескольких типов мельниц.

**61441.** Улавливание апатитовой и нефелиновой пыли в пенном аппарате. Позин М. Е., Тарат Э. Я., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 36, 139—166

В опытах по очистке воздуха от апатитовой (АП) и нефелиновой (НП) пыли в 1- и 2-полочном лаб. пенном газопромывателе (ПГ) была достигнута степень улавливания пыли  $\eta = 98-99,9\%$ . Выведены ф-лы для расчета промышленных ПГ. Приведены схемы, описание, результаты испытаний и эксплуатации однополочных ПГ, установленных на обогащательной ф-ке комбината «Апатит» для улавливания АП и НП. При производительности ПГ  $10\,000\text{ м}^3/\text{час}$  воздуха с содержанием АП  $3,1-62,2\text{ г}/\text{м}^3$   $\eta = 96,5-98,6\%$ . Для НП  $\eta$  выше, что объясняется более благоприятным режимом работы и лучшей смачиваемостью НП. При производительности ПГ  $17\,000\text{ м}^3/\text{час}$  с содержанием НП  $27-221\text{ г}/\text{м}^3$   $\eta = 96,7-99,5\%$ . Воздух очищается до санитарной нормы  $150\text{ мг}/\text{м}^3$  только при начальном содержании пыли  $< 12\text{ г}/\text{м}^3$ . Ввиду этого были установлены также 2-полочные ПГ (приведена схема) производительностью  $21\,000\text{ м}^3/\text{час}$  для тонкой очистки воздуха до содержания пыли  $< 150\text{ мг}/\text{м}^3$ . Библ. 6 назв.

Г. Рабинович

**61442.** Теория аспирационных установок. Дюбуа, Мусбуа (La conception des installations d'aspiration. Dubois N., Moussebois H.), РАСТ, 1957, 11, № 5, 376—379 (франц.)

Излагаются основы выбора и устройства установок местной вытяжной вентиляции (аспирации), применяемой в качестве меры предотвращения профессиональных заболеваний, вызываемых загрязнением воздуха пылью, дымом, газами, парами и туманами, выделяемыми при проведении производственных процессов. Проектирование установок складывается из: 1) изучения процесса, обслуживаемого установкой; 2) определения миним. скорости отсоса воздуха; 3) характеристики технологич. оборудования; 4) выбора наилучшего типа вытяжного зонта или колпака и определения его размеров; 5) расчет объема отсасываемого воздуха. Приведена таблица 4 групп миним. скоростей отсоса (до 0,5; 0,5—1,0; 1—2,5 и 2,5—10 м/сек) в зависимости от рода процесса, условий выделения загрязнений воздуха (ЗВ) и норм содержания ЗВ в воздухе помещений. Объем воздуха  $Q$  определяется по ф-ле:  $Q = V = (10x^2 + A)\text{ м}^3/\text{сек}$ , где  $V$  — миним. скорость отсоса, м/сек;  $x$  — расстояние наибольшего сечения зонта от источника ЗВ, м;  $A$  — площадь наибольшего сечения зонта,  $\text{м}^2$ . Даны схемы устройства 11 типов аспирационных зонтов и колпаков: верхних неподвижных, поворотных телескопич. и др.

Ю. Скорецкий

**61443.** Вентиляция от алюминиевых электролизеров. Трубин М. И., Цветн. металлы, 1958, № 2, 45—52

Максимальный эффект удаления газов от электролизных ванн не достигался из-за переменного режима работы ванн. Разработаны укрытия для ванн и автоматически регулируемые газоотсосы, практически обеспечивающие полное удаление газов от электролизных ванн при всех режимах их работы. Разработка конструкции укрытий и газоотсосов производилась на Уральском алюминиевом з-де (УАЗ). В результате исследований и расчета установлено, что существующие колпаки ванн не приспособлены для полного улавливания газа, особенно в связи с интенсификацией процесса произ-ва и увеличением ширины анода. При закрытых шторах на величину необходимого отсоса существенно влияют неплотности в укрытиях. Установлено, что отсос от ванн с закрытыми шторами должен составлять 6—7 тыс.  $\text{м}^3/\text{час}$ , а от ванн с открытыми шторами 20—25 тыс.  $\text{м}^3/\text{час}$ .

И. Лекае

**61444 К.** Техника безопасности при работе с радиоактивными индикаторами. Бурсел (Safety techniques for radioactive tracers. Bournsell John Colin. Cambridge, Univ. Press., 1958, xii, 68 pp., ill., 7 sh. 6 d.) Brit. Nat. Bibliogr., № 430, 9 (англ.)

**61445 Д.** Материалы по токсикологии нового инсектицида хлориндана и его гигиеническому нормированию. Косова Л. В. Автореф. дисс. канд. мед. н., Куйбышевск. мед. ин-т, Куйбышев, 1958

**61446 Д.** Вопросы гигиены труда в производстве люминофоров и люминесцентных ламп. Гольдман Э. И. Автореф. дисс. канд. мед. н., И-й Моск. мед. ин-т, М., 1958

**61447 П.** Устройство для определения посторонних газов или взвешенных частиц в воздухе (Vorrichtung zum Nachweis fremder Gase oder Schwebstoffe in Luft) [Drägerwerk, Heinr. & Bernh. Dräger]. Пат. ФРГ 1007523, 10.10.57

Предложено устройство для засоса и выпуска анализируемого воздуха. Засос воздуха в прибор, где поглощаются посторонние газы или улавливаются взвешенные частицы, производится мехами, которые расширяются до определенного объема при помощи пружи и ограничителей. Выброс воздуха производится сжатием мехов. Устройство позволяет засасывать постоянный объем воздуха и избежать вакуума или избыточного давления в приборе.

**61448 П.** Способ определения содержания  $\text{CO}_2$  или других газов в воздухе (Verfahren zum Nachweis von Kohlensäure in Luft oder anderen Gasen) [Drägerwerk, Heinr. & Bernh. Dräger]. Пат. ФРГ 1007525, 10.10.57

Предложен способ для определения  $\text{CO}_2$  в воздухе, который пропускается через трубку, заполненную кальциево-алюминиевым силикатом. Реагентом является гидразин с добавкой индикаторов — трифенилметана или метилвиолета, растворенных в глицоле.

Я. Дозорев

См. также: Отравление: гидразидом изоникотиновой к-ты 24187Бх; таллием 24211Бх. Токсичность низкомолекулярных триглицеридов 24212Бх. Устранение вредных газов и паров нефтепродуктов 62231. Горючесть инсектицидных хим. средств 62038. Самовозгорание: торфа 62141; угля 62154. Огнестойкость хлопка 62223. Предохранение древесины от огня 62388

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 2)

### ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Матвеев

**61449.** Атомная энергия и ее промышленное значение. Герлах (Die Kernenergie in ihrer wirtschaftlichen und allgemeinen Bedeutung. Gerlach Walter), Kunststoffe, 1957, 47, № 8, 403—408, (нем.; рез. англ., франц., исп.)

**61450.** Радиохимический центр Эмершем. Гров (The Radiochemical Centre, Amersham. Grove W. P.), Nature, 1957, 180, № 4597, 1228—1230 (англ.)

В Эмершеме пущены в эксплуатацию (в ноябре 1957 г.) новые лаборатории для работы с изотопами, излучающими  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучи. Новое оборудование допускает работы с 1000 кюри  $\gamma$ -излучателей. Установлено большое число боксов с перчатками и захватами для работы с  $\beta$ -излучателями. Приведены данные о номенклатуре радиоактивных препаратов, выпускаемых Центром. Расширяется произ-во продуктов деления Рм,  $\text{Ge}^{144}$ ,  $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Zr}$  и  $\text{Nb}^{95}$ , источников излучения из  $\text{Cs}^{137}$  и  $\text{Sr}^{90}$ . Расширяется номенклатура и объем произ-ва меченых соединений с  $\text{J}^{131}$ ,  $\text{P}^{32}$ ,  $\text{S}^{35}$  и особенно с  $\text{C}^{14}$ . В частности, выпускаются производные  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , меченные по кольцу, стероиды, специально меченные сахара и аминокислоты. Повышенная чистота препаратов достигается применением газовой хроматографии. Методом биосинтеза получают меченные сахара и протеины. Разработан метод получения витамина  $\text{B}_{12}$ , меченного  $\text{Co}^{58}$ ,  $\text{Co}^{60}$ . Выпускаются источники излучения с  $\text{Ra}$ ,  $\text{Rn}$ ,  $\text{Ti}^{204}$ ,  $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Ce}^{144}$ ,  $\text{Ru}^{106}$ , нейтронные источники  $\text{Po}$ - $\text{Be}$ . В. Левин

**61451.** Новые сооружения в Радиохимическом центре, Эмершем. (New buildings at the Radiochemical Centre, Amersham.—), Lab. Practice, 1958, 7, № 1, 38—42 (англ.)

**61452.** Обзор химических проблем гомогенного реактора. Секкой (Survey of homogeneous reactor chemical problems. Secoy C. H.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, 1, 303—316 (англ.)

Обзор. Основные хим. факторы, которые следует принимать во внимание при выборе ядерного горючего в виде растворенного в-ва для применения в водн. гомог. реакторах, и хим. явления, которые имеют место при испытании подобных реакторов. Дана оценка хим. факторов, лимитирующих работу реактора (напр., образование перекисей). В. Лукинская

**61453.** Массопередача. Кавингтон, Гич, Вулф (Mass transfer. Covington A. K., Geach G. A., Woolf A. A.), Atomics, 1958, 9, № 1, 10—11, 34 (англ.)

В ядерных реакторах с жидкими металлами в качестве теплоносителя, наблюдаются явления растворения металлов, использованных для изготовления отдельных частей реактора, и отложения их в определенных зонах. Различают два процесса: 1) перенос при наличии градиента  $t$ -р, который определяется малой величиной температурного коэф. растворимости: при одной  $t$ -ре происходит растворение металла, а при другой — его выделение; 2) перенос в изотермич. условиях, который происходит при соприкосновении двух или большего числа различных металлов с жидким металлом, что связано с образованием слоя сплава на поверхности соприкосновения. Рассмотрены оба процесса и указаны пути предотвращения такого переноса в реакторах. Библ. 13 назв. Ю. Петровский

**61454.** Волновой характер работы системы с естественной циркуляцией в замкнутой линии при двухфазном течении. Унслер, Исбин, Амундсон (Oscillatory behavior of a two-phase natural-circulation loop. Wissler Eugene H., Isbin H. S., Amundson N. R.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 2, 157—162 (англ.)

Изучены характеристики двухфазного течения в обводной линии (петле) с водой в качестве циркулирующей жидкости, применяемой для экстренного охлаждения атомных реакторов. Показано, что имеют место периодич. незатухающие колебания скорости течения и  $t$ -ры в жидкости, даже при постоянном притоке тепла и постоянстве свойств охлаждающей воды. Дан теоретич. анализ процессов в системе и численное решение для упрощенной системы. Стабильность достигается в том случае, если  $t$ -ра жидкости ниже  $t$ -ры кипения и приток тепла достигает такой величины, что сила трения изменяется быстрее, чем движущая сила. Представлены ур-ния движения, непрерывности и энергии для неустановившегося двухфазного течения, которые могут быть применены для более точных вычислений. Б. Анявер

**61455.** Теплопроводность натрия — калия как охлаждаителя реакторов. Кога Осаму, — Гэнсирёку коге, Nucl. Engng, 1958, 4, № 2, 9—13 (японск.)

**61456.** Выщелачивание урана из руд под давлением карбонатом аммония. Лангстон, Макдоналд, Стивенс (Ammonium carbonate pressure leaching of uranium ores. Langston B. G., Macdonald R. D., Stephens F. M., Jr.), Mining Engng, 1957, 9, № 9, 989—993 (англ.)

Применение давления при выщелачивании  $\text{U}$  из руд с высоким содержанием известняков при помощи  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  сокращает потери  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  и облегчает окисление кислородом и  $\text{U}$  до  $\text{U}^{6+}$ . Полученный при выщелачивании  $p$ -р обрабатывают паром, в результате чего выделяются  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , а  $\text{U}$  осаждается в виде  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Приведена схема опытного з-да для переработки 12 т руды в час. Даны результаты исследования на этом з-де влияния  $t$ -ры, давления, конц-ии  $p$ -ра и кол-ва окислителя ( $\text{O}_2$ ) на процесс выщелачивания. Исследована регенерация  $\text{NH}_3$ . В. Левин

**61457.** Извлечение урана непрерывным противоточным ионным обменом. Рау (Uranium recovery by continuous countercurrent ion exchange. Rau E. L.), Mines Mag., 1957, 47, № 9, 39—41, 59 (англ.)

Изучено влияние режима (скорости циркуляции  $p$ -ра) ионного обмена и характеристик смолы на извлечение  $\text{U}$  из  $p$ -ров после выщелачивания руд. Процесс осуществляют в противоточных экстракторах CST для ионообмена (фирмы Инфилко). На смоле «Амберлит ХЕ-123» получили 99%-ное извлечение  $\text{U}$  при помоле смолы 40 меш и 4,7%-ное при помоле 16 меш (экстракция 30 суток). После насыщения 1 м<sup>3</sup> смолы содержал 62,4—81,5 кг  $\text{U}$  (в пересчете на  $\text{U}_3\text{O}_8$ ), после регенерации 2,08—2,4 кг. В промывной воде находилось 4,2—5,0 г/л  $\text{U}$ . Перемешивание смолы с  $p$ -ром и перемещение пульпы по каскаду осуществляют воздухом, подаваемым через ложное дно аппарата CST. В. Храменков

**61458.** Извлечение урана из лигнитов. Портер, Петров (Recovery of uranium from lignites. Porter Edward S., Petrow Henry G.), Mining Engng, 1957, 9, № 9, 1004—1006 (англ.)

Описаны работы, проводимые на опытном з-де по



извлечению U из лигнитов. Лигниты обжигают при 450° (при обжиге выше 600° ухудшается растворение U) и выщелачивают H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при pH 0,5. Полученный р-р поступает на извлечение U экстракцией, а пульпу повторно выщелачивают более крепкой к-той, которую затем используют для выщелачивания на 1-й стадии. Для экстракции используют амины: тризooks-тиламин, амин 9D-178 (содержащий группы с 11—14 атомами C) и амин S-24 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH]. Процесс экстракции и последующей реэкстракции р-ром, содержащим ионы C, выражается ур-нием:  $4R_3NHCl + UO_2SO_4 + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons (R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3 + 4Cl^-$ . Преимущество применения аминов — в их селективности по отношению к U, вместе с которым экстрагируется только Mo. При реэкстракции ионами Cl<sup>-</sup> из р-рителя извлекается только U, а Mo остается в экстракте и затем удаляется щел. промывкой. Fe<sup>3+</sup> не мешает экстракции, Fe<sup>2+</sup>, Mg, Ca, Al, V<sup>4+</sup>, Cu и Mn не экстрагируются. В описанном процессе на опытном з-де применяют 5%-ный р-р амина S-24 в керосине, содержащем 2,5% первичного децилового спирта для улучшения разделения фаз. Экстракция производится в 4 смесителях-отстойниках при отношении объемов фаз (ОФ) органич. к водн. 1:4. При этом извлекается весь U и 90—95% Mo. Реэкстракция U 1 M NaCl + 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при ОФ 6:1 производится в 2 смесителях-отстойниках. U извлекается на 99,9% и затем осаждается при помощи NH<sub>4</sub>OH или MgO. Для удаления Mo из р-рителя используют 1 M р-р Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при ОФ 15:1. Библ. 6 назв.

В. Левин  
61459. Технический проект ползаводской установки в Окридже для выделения урана возгонкой фторида урана. Милфорд (Engineering design of Oak Ridge Fluoride volatility pilot plant. Milford Robert P.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 2, 187—191 (англ.)

Ползаводская установка в Окридже предназначена для извлечения U фторидным методом из ядерного горючего, содержащего Zr. Технологич. схема включает следующие стадии. 1. Растворение топливных элементов в расплаве NaF-ZrF<sub>4</sub> с одновременной обработкой безводн. HF (при 650°). 2. Возгонка образующегося UF<sub>6</sub> при контактировании расплава с избытком F<sub>2</sub> (при 600°). 3. Очистка UF<sub>6</sub> абсорбцией на NaF (при 100°) с последующей десорбцией F<sub>2</sub> (при 100—400°). 4. Улавливание очищ. UF<sub>6</sub> в охлаждаемых ловушках. Фторирование идет в Ni-реакторах внутренним диам. 1,34 м; подача расплавленной соли осуществляется эрлифтом. Проблема нагрева магистралей, подающих расплавленные соли, решена за счет непосредственно пропускания электрич. тока по трубам из инконеля. Оба последовательно расположенных абсорбера для очистки UF<sub>6</sub> заполнены 3-мм таблетками NaF, которые периодическим заменяют. Абсорберы выполнены из инконеля; газ поступает через диффузор в их нижней части. 1-я из охлаждаемых ловушек трубчатого типа (медная, горизонтальная, длиной 0,25 м) работает при -40°, 2-я (вертикальная, из монеля, высотой 0,14 м) — при -60°. Охлаждающим агентом служит фреон-11. Монелевые (диам. > 25 мм) и медные (диаметр до 9 мм) трубы, по которым транспортируется UF<sub>6</sub>, изолированы. В них поддерживается т-ра > 64°. Для улавливания F<sub>2</sub> из отходящих газов служит скруббер, орошаемый 10%-ным р-ром КОН. Скруббер выполнен из монеля, сопла — из тефлона. Библ. 5 назв.

Л. Херсонская  
61460. Ползаводская установка Комиссариата по атомной энергии в Шатийоне для экстракции плутония. Юд (L'usine pilote d'extraction du plutonium du C. E. A. à Châtillon. E. udes J.), Chimie et industrie, 1958, 79, № 1, 30—42 (франц.)

Технологическая схема ползаводской установки в

Шатийоне, перерабатывающей U-стержни, включает следующие стадии. 1. Выдержка стержней в свинцовом контейнере для снижения радиоактивности. 2. Растворение Al-оболочек. 3. Растворение стержней в HNO<sub>3</sub>. 4. Противоточная экстракция нитратов U и Pu трибутилфосфатом в смесителях-декантаторах (извлечение U 99,9%, Pu 99,5%, 0,2% β-излучателей и до 1% γ-излучателей). 5. Реэкстракция Pu (в водн. фазу вместе с Pu переходит ~80% экстрагированного кол-ва γ-излучателей). 6. Противоточная реэкстракция U в спец. колоннах пульсирующего действия, снабженных перфорированными перегородками. 7. Концентрирование продуктов деления — упаривание р-ра после экстракции U и Pu. 8. Концентрирование Pu осаждением его гидроокиси и очистка от примесей 3-кратным пересаживанием. С целью защиты персонала з-д разделен на 3 зоны: высокой активности, средней активности и — неактивную. Управление автоматич. дистанционно. Установка работала с 1952 г. в течение 4 лет и в настоящее время переоборудуется. Л. Херсонская

61461. Фторидно-гидроокисный, пероксидный и йодатный циклы очистки плутония. Холл, Херст (The fluoride-hydroxide, peroxide and iodate cycles in the purification of plutonium. Hall G. R., Hurst R.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/M 88, 4 pp.) (англ.)

Описана очистка Pu осаждением KPuF<sub>6</sub> с последующим превращением осадка в Pu(OH)<sub>4</sub> обработкой конц. NaOH. Двукратное повторение этих операций обеспечивает очистку от U, Fe и Sr. Дополнительная очистка Pu достигается осаждением перекиси Pu и его йодата. Эти осадки растворяют в сернистой к-те.

В. Левин

61462. Динамическое программирование при решении проблемы получения тяжелой воды. Белман (A dynamic programming solution to a problem in heavy water production. Bellman Richard), Nucl. Sci. and Engng, 1957, 2, № 4, 523—525 (англ.)

Рассмотрена задача нахождения параметров оптимального дистилляционного каскада для получения тяжелой воды. Применен описанный ранее (R. Bellman, Bull. Am. Math. Soc., 1954, 60, 503—516) математич. метод. Библ. 5 назв.

В. Левин

61463. Использование радиоактивного излучения. Сюп (Radiation works for you. Swore H. Gladys), Midwest Engr, 1957, 10, № 5, 3, 5—6, 19—20 (англ.)

Использование отработанных стержней ядерного горючего как мощного источника γ-лучей для различных целей (получение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, окрашивание стекла, для проведения хим. р-ции и т. п.). Приведено краткое описание мощной γ-установки в Аргонне, использующей отработанные стержни.

Л. Херсонская

61464 П. Способ получения хлоридов урана. Эверс, Кариньян (Process for preparation of chlorides of uranium. Evers Ernest C., Carignan Charles J.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2734795, 14.02.56

Хлориды урана (UCl<sub>4</sub>, UCl<sub>5</sub>) получают при нагревании при повышенной т-ре (80—200°) окислов U(UO<sub>3</sub>, U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в жидкой фазе вместе с избытком жидкого CCl<sub>4</sub> в присутствии введенного ранее UCl<sub>5</sub>. Во время р-ции смесь перемешивают со скоростью, достаточной для предотвращения осаждения, и одновременно удаляют выделяющиеся побочные газы (COCl<sub>2</sub>). В. Борисова

61465 П. Отделение урана от посторонних веществ. Фонтана (Separation of uranium from foreign substances. Fontana Beppino J.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2780517, 5. 02.57

Th-содержащие продукты, преимущественно  $\text{Th}(\text{OH})_4$  или гидратированный сульфат Th, облучают медленными нейтронами, превращая таким путем часть Th в  $\text{U}^{233}$ . Содержание  $\text{U}^{233}$  в облученном материале 0,1—1%. Такой продукт обрабатывают  $\text{HNO}_3$ , получая р-р  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  с небольшим кол-вом  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Для отделения U от Th,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  экстрагируют эфиром. Оптимальное весовое отношение  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 : \text{H}_2\text{O}$  в р-ре перед экстракцией  $\sim 0,7\text{--}1,4$  ( $\sim 1$ ). В органич. фазу извлекается до 80% U. Th при этом остается в водн. р-ре. Удаление из р-ра свободной  $\text{HNO}_3$  повышает эффективность разделения. Все операции ведут при  $t\text{-ре} \sim 20^\circ$ . Л. Херсонская

**61466 П.** Способ непрерывного получения кристаллогидрата фторида тория высокой чистоты. Вирте (Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von kristallwasserhaltigem Thoriumfluorid hoher Reinheit. Wirths Günter) [Deutsche Gold- und Silber-Scheidanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 1011407, 12.12.57. Патентуют метод осаждения Th (I) из р-ров при  $t\text{-ре}$ , близкой к кипению. Разб. водн. р-р соли I (напр.  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{ThCl}_4$ ) обрабатывают 5—20% водн. р-ром HF (избыток 10—20%). После охлаждения, образовавшийся в виде суспензии кристаллогидрат фторида I отделяют от р-ра центрифугированием или вакуум-фильтрованием. Конц-ия образующейся к-ты (напр.,  $\text{HNO}_3$ ) в конце осаждения должна быть 0,3—2 моль/л (лучше 0,5—1). В. Храмченков

**61467 П.** Получение курия 243. Томпсон, Каннингем, Гьорсо (Production of curium 243. Thompson Stanley G., Cunningham Burris B., Ghiorso Albert) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2741627, 10.04.56

Мишень из окиси  $\text{Am}^{241}$  бомбардируют в циклотроне  $\alpha$ -частицами с энергией  $\sim 40$  Мэв. Окись Am и полученные изотопы  $\text{Sm}^{243}$  и других элементов смывают с мишени  $\text{HNO}_3$ , затем осаждают гидроокиси добавлением р-ра  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Гидроокиси растворяют в 45%-ном растворе  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и осаждают Am добавлением  $\text{NaOCl}$ . Оставшиеся в р-ре Am и Sm осаждают добавлением конц. щелочи. После повторения перечисленных операций коэф. отделения Am от Sm равен  $\sim 2000$ . Дальше Am отделяется от Sm на колонке с катионообменной смолой (напр., «Дауэкс 50»). Откуда Sm извлекают р-ром цитрата  $\text{NH}_4$ . Возможно р-р Sm и Am, полученный после осаждения Am, сразу обрабатывать на катионообменной колонке, или осадок Am не подвергать повторному циклу обработки, а обрабатывать на колонке. В. Иванов

См. также. Коррозия в произ-ве ядерной энергии 61318.

#### ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ.

#### МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева

#### Серная кислота, сера и ее соединения

**61468.** Свойства и способы получения нерастворимой серы. Кавано Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 10, 923—924 (японск.)

**61469.** Работа печи Лурги с псевдооживленным слоем. Гофман (Hoffmann Karl Hein), Рюсан, J. Sulphuric Acid Assoc. Japan, 1957, 10, № 10, 414—416 (японск.)

Рассмотрен процесс обжига сульфидных руд и конструкция печи. М. Гусев

**61470 П.** Мокрое рафинирование серной руды, содержащей сернистое железо. Наканиси Нобу-

цуги, Утакава Такэносукэ. Япон. пат. 1655, 8.03.56

К водн. р-ру  $\text{CaCl}_2$  с pH 8—10 добавляют поверхностно-активное в-во и полученным р-ром обрабатывают руду самородной S, содержащую сернистое Fe. Смесь при перемешивании нагревают до 113—120°, благодаря чему происходит коалесценция частицы S и ее отделение от породы. Массу охлаждают до 10° и удаляют застывшую S от пустой породы и сернистого Fe. Пример. 500 г серной руды (помол 10 меш), содержащей 27% примесей (пустая порода и сульфид Fe), смешивают при 100° с 1000 мл 60%-ного р-ра  $\text{CaCl}_2$  с pH 9,8 (полученным добавлением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  к р-ру). В качестве поверхностно-активного в-ва в р-р добавляют 30 г Na-соли алкилариловой сульфокислоты и, в случае необходимости, 10 г  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Нагревание при перемешивании производят при 113—120°, затем продукт охлаждают до 10° и отделяют S. В. Зломанов

**61471 П.** Одновременное получение сульфата калия и серы. Хори, Сётиро. Японск. пат. 5321, 30.07.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 22, 18506 (англ.)] При нагревании водн. суспензии  $\text{CaSO}_3$  с  $\text{SO}_2$  в течение 1 часа при 140—150° получают  $\text{CaSO}_4$  и S.

Г. Рабинович  
**61472 П.** Установка для возгонки серы при низкой температуре. Путия Исаму, Канаи Юдзи. Японск. пат. 408, 29.01.54

Установка состоит из нескольких расположенных друг над другом многокамерных печей. Пламя из точки поступает в самую нижнюю камеру и, проходя последовательно все камеры, выходит из верхней камеры в дымовую трубу. Внутри камер расположены, соединенные между собой последовательно, трубы со шнеками внутри. Серная руда подается в верхние трубы, в которых происходит плавление S, а в нижних трубах производится ее испарение. Последние трубы снабжены отводами, через которые серные пары подыются в конденсационную камеру. Т-ра в трубах для выплавки S из руды  $\geq 100^\circ$ , в зоне возгонки 450° и в самых нижних трубах  $\sim 600^\circ$ . Все шнеки между собой соединены общим приводом. М. Гусев

**61473 П.** Сепаратор для разделения смеси сера-вода-воздух. Вильямс, Шоу, Бродгон (Sulphur-water-air separator. Williams R. L., Shaw John E., Jr., Brodgon Vas Hubert Jr.) [Freeport Sulphur Co.]. Пат. США 2750000, 12.06.56

Предложен сепаратор для непрерывного выделения S из потока (полученного при подземной выплавке S по способу Фраша), содержащего жидкую S, воздух и иногда воду. Т-ру и давление в сепараторе поддерживают такими, чтобы S оставалась жидкой, а вода не кипела. Приведена схема. Г. Рабинович

**61474 П.** Рафинирование серы. Сибуй Масатоси. Японск. пат. 7705, 24.10.55

К водн. р-ру соединений S с  $\text{NH}_4$  или к смешанному р-ру соединений S с  $\text{NH}_4$  +  $\text{NH}_4\text{OH}$  добавляют метилэтилкетон. Серную руду растворяют в этой смеси и из р-ра экстрагируют S. Пример. Руду, содержащую  $\sim 19\%$  S (помол 20 меш), растворяют в смешанном р-рителе, состоящем из водн. р-ра соединений S с  $\text{NH}_4$ , напр.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (20%) и метилэтилкетона (1%); на 1 ч руды берут 2 ч. р-рителя. В течение 30 мин. выдерживают р-р при 50° (при тщательном перемешивании). Затем р-р фильтруют, промывают небольшим кол-вом воды нерастворившийся осадок, эту промывную воду смешивают с фильтратом и вновь 30 мин. выдерживают при 95—97°. Вначале выпадает S высокой чистоты, затем  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  распадается на  $\text{NH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , а большая часть метилэтилкетона испаряется. Осадившуюся свободную S отфильтровывают от р-ра и сушат. Получают 98,5%-ную S. Выход S 98%.  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4$  и метилэтилкетон пропускают через холодную воду; в результате



$H_2S$  и  $NH_4$  вновь соединяются в  $(NH_4)_2S$ , а метилэтилкетон растворяется в воде и регенерируется как р-итель. Коэф. регенерации каждого из них равен 97%.

В. Зломанов

**61475 П.** Производство зерновой серы. Мацухара Фумио [Мацухара Фумио, Такэути Сусуму]. Японск. пат. 3672, 23.06.54

В верхней части колонны, заполненной водой, поддерживают т-ру 70—140°. В нижней части (у дна) колонны т-ра < 50°. Над колонной установлен герметичный питательный резервуар с расплавленной S. Верхняя часть этого резервуара соединена трубопроводом с верхней частью колонны. Для создания необходимого давления в верхней части бункера и в верхней части колонны этот трубопровод при помощи второго трубопровода соединен с компрессором. В нижней части, как раз против открытой верхней части колонны с водой, резервуар имеет узкое сопло, через которое расплавленная S инжигируется в колонну с водой. Капли расплавленной S медленно проходят через слой воды и, охлаждаясь, оседают на дне колонны в виде гранул или в виде отдельных зерен, откуда затем их удаляют.

В. Зломанов

**61476 П.** Производство газообразного сероводорода из сульфидных руд и сульфидов металлов с применением металлического порошка и восстановительных газов. Накаи Сигэаки. Японск. пат. 5052, 14.08.54

В железную цилинд. трубу с внутренним диам. 30 см и длиной 1 м помещают смесь древесного угля с железными опилками, взятыми в равном кол-ве. Трубу нагревают до 700—800° электронагревателями, расположенными с ее внешней стороны. В один конец трубы подают водяной пар, с другого — выходит газ, содержащий (в %):  $H_2$  73, CO 3.3,  $CO_2$  6 и некоторое кол-во водяного пара; т-ра выходящего газа ~600°. Этот газ пропускают через трубчатую шаровую мельницу, заполненную пиритной рудой (помол 20 меш), содержащей ~43,85% S, к которой добавлено 2% древесного угля. Т-ра смеси 500—600°. Скорость вращения мельницы 10 об./мин. Выходящий газ собирают. Он состоит в основном из  $H_2S$  и некоторого кол-ва CO. 90,95% S, содержащейся в руде, переходит в  $H_2S$ . Оставшийся после удаления S огарок (в виде порошка) содержит 85—90% чистого Fe.

В. Зломанов

**61477 П.** Способ и аппаратура для повышения концентрации  $SO_2$  в конверторных газах. Картенбек (Process and apparatus for increasing the  $SO_2$  content of converter gases. Kartenbeck Werner) [Norddeutsche Affinerie]. Пат. США 2768062, 23.10.56; Пат. ФРГ 926486, 21.02.57

Для уменьшения образования  $SO_2$  т-ру газов, выходящих из конвертора для плавки медного штейна и содержащих  $SO_2$ , быстро снижают, рециркулируя (вместо разбавления воздухом) в зонт конвертора часть газов из конвертора после их охлаждения и очистки (напр., в электрофильтре и мешочных фильтрах). Остальную часть газов направляют на произ-во  $H_2SO_4$ . Приведена схема.

Г. Рабинович

См. также: Регулирование т-ры контактного аппарата в произ-ве  $H_2SO_4$  61268

### Азотная промышленность

**61478.** Национальное управление азотной промышленности [Франция]. Андре (L'Office national industriel de l'azote. André Jean-Pierre), Mécanic, 1958, № 1, 31—32 (франц.)

Описан Государственный азотно-туковый з-д O.N.I.A. около Тулузы (Франция), получающий синтетич.  $NH_3$  (250 т/сутки) газификацией кокса (15 газо-

генераторов водяного газа) и (200 т/сутки) конверсией природного газа  $O_2 + H_2O$ -паром (2 агрегата). Строятся еще 2 таких же агрегата для замены газогенераторов и 1 агрегат для конверсии нефтяного топлива (или газа)  $H_2O$ -паром; работают 8 агрегатов синтеза Габера (230 ат) и 9 агрегатов Казале (600 ат). З-д получает также  $HNO_3$  (50- и 96%-ную),  $(NH_4)_2SO_4$  (по гипсовому способу),  $NaNO_3$ , мочевины,  $NH_4NO_3$ , известково-аммиачную селитру и сложные удобрения.

Г. Рабинович

**61479.** Способы получения синильной кислоты. Мидаки, Кавамура, Кобунс, 1957, 6, № 63, 291—292 (японск.)

**61480 П.** Печь и метод получения [оксида азота]. (Furnaces and methods of operating same) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Англ. пат. 718011, 10.11.54

Предложена конструкция регенеративной печи для окисления  $N_2$ . Печь имеет подвижный галечный под. Воздух пропускается через нагретый до т-ры фиксации азота слой гальки и затем через второй слой гальки для закали и стабилизации окислов азота. Печь трехзонная; в средней камере сгорания, выполненной из огнеупоров, примыкают две регенеративные камеры, в которых огнеупорная галька скатывается вниз по наклонным плоскостям в узком пространстве между огнеупорной кладкой основной камеры и стенками боковых камер. Направление газового потока из основной камеры сгорания в боковые реверсируется; при этом одна из камер охлаждается, а другая нагревается. Имеется устройство для непрерывной замены отработанной огнеупорной гальки свежей. Приведена схема печи.

В. Матвеев

**61481 П.** Получение гидразина. Кеннеди (Manufacture of hydrazine. Kennedy Robert M.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2767057, 16.10.56

$N_2H_4$  получают р-цией  $NH_3$  (2—20 молей) с алкилазещ. ароматич. углеводородом (1 моль), напр. толуолом, при 500—1000° (600—800°) под давл. 0,07—70 (14—35) атм. Реакционную смесь быстро охлаждают до т-ры < 150°, а затем ректифицируют ее и получают следующие фракции:  $H_2 + NH_3$  (смесь, из которой  $NH_3$  выделяют конденсацией);  $N_2H_4$  + толуол (смесь, из которой  $N_2H_4$  кристаллизуется при т-ре < 0° (-20°)); бензиламины возвращают в цикл; дибензил может быть переработан в толуол. Приведена схема. Г. Рабинович

**61482 П.** Получение синильной кислоты. Сасаки, Кадазуо, Японск. пат. 7877, 28.10.55

Синтез HCN из углеводородов,  $NH_3$  и воздуха производят в вертикально поставленной реакционной трубке, наполненной зерненным катализатором (K), состоящим из Pt и окислов Al, Mg, Be, Th и др. Во время процесса K постепенно продвигают вниз, а смесь газов вводят через боковое отверстие реакционной трубки и пропускают через K в горизонтальном направлении. При данном способе K используется многократно и служит долгое время; синтез HCN идет с хорошим выходом. Пример. Реакционную трубку из нержавеющей стали (с большим содержанием Ni), поперечного сечения 10 × 20 см, заполняют зернами K диам. 6 мм состава (в %):  $Al_2O_3$  50, MoO 30, BeO 10,  $Na_2O$  5 и Pt 5; в боковое отверстие трубки вводят смесь  $CH_4$ ,  $NH_3$  и воздуха, поддерживая т-ру внутри слоя K 950°; газы проходят через K в горизонтальном направлении и находятся в контакте с ним 0,5 сек.; получают HCN с выходом 75%. В аналогичных условиях с катализатором из 90%  $Al_2O_3$ , 5%  $Na_2O$  и 5% Pt при 1000° получают HCN с выходом 78%. С K из 50% MoO, 40%  $Al_2O_3$  и 10% Pt при 1050° и времени контакта газов 0,1 сек. получают максим. выход HCN.

В. Каратаев

**61483 П.** Получение синильной кислоты из цианамиды кальция. Минэмура Юдзи, Утияма

Юдан, Сакаи Масатика [Синъэцу какаку коге кабусики кайся]. Япон. пат. 1128, 17.02.56

K CaCN<sub>2</sub> в качестве ускорителя р-ции добавляют 0,2—10% галогенидов щел. или щел.-зем. металлов. Сквозь полученную массу продувают при 850—1100° газовую смесь, из H<sub>2</sub> и CO со скоростью > 1 см/сек. Пример. K CaCN<sub>2</sub> (22% N) добавляли 1% NaCl или 5% CaF<sub>2</sub> и через массу продули при 850° (или при 875° для массы содержащей CaF<sub>2</sub>) газовую смесь из H<sub>2</sub> и CO со скоростью 1 см/сек. Выход HCN 71% (при смеси с NaCl) с конц-ией HCN = 3,9% и 82% (при смеси с CaF<sub>2</sub>) с конц-ией HCN = 3,0%. Выход HCN при добавке ускорителя соответственно повышается в 1,4—1,6 раза.

В. Зломанов

См. также: Хим. комбинат в Кендежине по произ-ву NH<sub>3</sub> 61824. Получение конц. аммиачной воды 62188.

### Содовая промышленность

61484. Исследование процесса карбонизации содового раствора в производстве очищенного бикарбоната. Сообщение I. Кинетика кристаллизации бикарбоната натрия в процессе карбонизации содового раствора. Сытник А. А., Шокин И. Н., Крашенинников С. А., Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 100—107

Исследован процесс кристаллизации NaHCO<sub>3</sub> из карбонизируемых содовых р-ров при различных степенях турбулентности р-ра и различных т-рах. Кол-во, подаваемого на абсорбцию газа, бралось с заводским из-бытком. Содовый р-р имел конц-ию по общей щелочности 2,6 г-экв/л; при проведении опытов число оборотов мешалки изменяли в пределах 250—2600 об/мин при т-рах 20, 40, 60°. Установлено, что в зависимости от степени турбулентности системы процесс кристаллизации может лежать в диффузионной или в кинетич. области. В диффузионной области до  $n = 1000$  об/мин скорость кристаллизации  $W_{кр}$  может быть рассчитана по эмпирич. ур-нию:  $W_{кр} = K\Delta C$ , где  $K$  — константа скорости кристаллизации,  $\Delta C$  — пересыщение р-ра. Для кинетич. области  $n > 1000$  об/мин это ур-ние имеет вид:  $W_{кр} = K\Delta C^2$ . Установлена различная зависимость скорости кристаллизации от т-ры для диффузионной и кинетич. областей. В первой области скорость кристаллизации с повышением т-ры падает при данном пересыщении, во второй — возрастает.

В. Семенова

61485. Разложение бикарбоната и карбоната аммония и проблемы их хранения. Чэнь Шан-цзинь, Хуасюэ гун-е, 1958, № 1, 31—33 (кит.)

61486 К. Отделение дистилляции производства кальцинированной соды. Колмановский И. И., Госхимиздат, 1958, 102, стр., илл., беспл.

61487 П. Получение бикарбоната натрия. Беркхолдер (Method of obtaining sodium bicarbonate. Burkholder Ward J.) [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 277339, 11.12.56

Р-р NaCl контактируют со стехиометрически эквивалентным кол-вом CO<sub>2</sub> в присутствии одноосновного нелетучего амина (А) (с т. кип. при атмосферном давл. 100—360°). Мол. соотношение А:NaCl ≈ 1,1:1. А отвечает ф-ле NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, в которой радикалы R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> и R<sub>3</sub> представляют собой H, алкил с 2—6 атомами С в молекуле, спирт или первичный аминоалкил, в молекуле которого от 2 до 4 атомов С (на H может быть замещено не более 2 радикалов). Рекомендуют в качестве амина диэтанолламин, этилендиамин. Процесс проводят при 65—100° (86°) и давл. 1,4—4,2 (2,8) атм. Образующиеся кристаллы NaHCO<sub>3</sub> по размерам и качеству соответствуют кристаллам, полученным по ам-

миачному способу. Пример. 2 л водн. р-ра, содержащего 300 г NaCl и 600 г диэтанолламина, карбонизируют при т-ре 80° и давл. 2,8 атм и затем охлаждают со скоростью 77° в час. При этом получают крупные, быстро оседающие кристаллы NaHCO<sub>3</sub>. Л. Херсонская

61488 П. Получение бикарбоната натрия и хлористого аммония. Ито Такаси, Нагано Кэнтаро [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 3113, 26.04.56

Для предупреждения коррозии часть или весь аппарат (для обработки маточного р-ра при осаждении NaHCO<sub>3</sub>, содержащего NH<sub>4</sub>Cl, в аммиачно-содовом процессе) изготавливают из сплава Al-Fe, содержащего 4,484—6,032% Al. Г. Рабинович

61489 П. Метод проведения химических реакций [получения бикарбоната натрия] и аппаратура для этого (Method of conducting chemical reactions and apparatus therefor) [Chemical Construction Corp.]. Англ. пат. 731540, 8.06.55

Предложен непрерывный метод осуществления экзотермич. р-ции между р-ром реагента и газом, сопровождающихся переходом продукта р-ции из растворенного состояния в кристаллич. При проведении р-ции немедленно после введения газообразного реагента в р-р последний подают в охлаждае. трубы. Пример. Р-р NaCl, NH<sub>4</sub>Cl и NaHCO<sub>3</sub>, пересыщ. относительно NaHCO<sub>3</sub> и содержащий его в виде взвеси, циркулирует в замкнутом цикле по системе, состоящей из уравнительного сосуда, насоса, подающего жидкость в газовый инжектор, охлаждаемого трубчатого реактора и замыкающей цикл трубы, служащей для возврата р-ра в уравнительный сосуд. NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> в инжектор подают через расходомеры. Рассол подают в уравнительный сосуд. Часть р-ра с суспензией NaHCO<sub>3</sub> выводят из цикла после трубчатого реактора. Подобным методом возможно производить сульфат NH<sub>4</sub> и др. продукты.

В. Реутский

61490 П. Каустификация карбоната натрия с помощью гашеной извести. Ямамото Акимаса, Тахара Хиреси [Нихон кокан кабусики кайся]. Японск. пат. 4222, 5.06.56 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 20, 1590].

Смесь загрязненного р-ра Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (побочного продукта р-ции Na-соли смоляных к-т и CO<sub>2</sub> при извлечении смоляных к-т) и Ca(OH)<sub>2</sub> пропускают через высокоскоростной пестерчатый насос в течение 20 мин. при 30—35° и отфильтровывают CaCO<sub>3</sub>. Конверсия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в NaOH составляет 95%.

Г. Рабинович

### Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

61491. Установки для плавки едких натра и кали. Винклер (Anlagen zur Hochkonzentrierung von Natron- und Kalilauge. Winkler R.), Escher Wuss Mitt., 1956, 29, № 3, 24—30 (нем.)

Приведены схема, описание оборудования, опыты работы и расходные коэф. для установок получения NaOH конц-ии до 99,5% или КОН конц-ии до 94% производительностью 60 т/сутки. 45—50%-ный р-р проходит подогреватель, нагреваемый водяным паром, и поступает в выпарной аппарат (ВА) с принудительной циркуляцией, имеющий нагревательную и испарительную камеры и конденсатор сокового пара. Теплоносителем служат перегретые до ~400° пары «Доутерма» (автентич. смесь дифенила и окиси дифенила) или другого органич. теплоносителя. Пары теплоносителя из испарителя, нагреваемого газом или нефтяным топливом, поступают в нагревательную камеру ВА; конденсат теплоносителя возвращается в испаритель. Аппаратура, соприкасающаяся с NaOH,



готовлена из чистого Ni. Плавная щелочь содержит Ni 1—3 мг/кг. Г. Рабинович

61492. Производство [поваренной] соли методом вымораживания. Мумано Катаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 9, 822—828 (японск.)

61493. Экстракция хромата натрия из хромовых руд. Каваками (Kawakami Seiichiro), Kogё kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 9, 1098—1100 (японск.)

61494. Химия обжига сульфидов меди и железа. Цазафура, Добовишек (Kemizem praznja hakrovih in zelevih sulfidov. Cazafura Krsto, Dobovisek Bogo), Rud.-metal. zb., 1956, № 3, 193—210 (словенск.; рез. англ.)

Рассматриваются хим. р-ции при обжиге синтетич. сульфидов Cu и Cu- и Fe-сульфидных руд. Дифференциальные термич. анализы и опыты показали: при обжиге  $\text{Cu}_2\text{S}$  и халькозина сначала образуются  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , затем  $\text{CuO}$  и  $\text{SO}_2$  и, наконец, при высокой т-ре  $\text{CuSO}_4$  разлагается на  $\text{CuO}$  и  $\text{SO}_2$ . При окислительном обжиге CuS и ковеллин сначала диссоциируют на  $\text{Cu}_2\text{S}$  и S, причем S немедленно окисляется в  $\text{SO}_2$ ; дальнейшие р-ции такие же, как в случае  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Обжиг пирита протекает очень быстро, всегда с образованием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Полной сульфатизации CuS достичь нельзя, так как он разлагается с образованием  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ , что означает потерю 50% S для сульфатизации. Для более полной сульфатизации необходимо добавить избыток S, напр. в виде пирита, причем условия обжига должны быть такими, чтобы S окислилась в  $\text{SO}_3$ . Библ. 12 назв. Г. Рабинович

61495. Новое в технологии комплексного использования медно-цинковых концентратов. Паздников П. А., Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 6, 64—73. Исследован метод гидросульфатизации медно-цинковых рудных концентратов окислением их  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  и окислами азота в смеси с  $\text{O}_2$  воздуха. В исследованных Cu-Zn-конcentратах при гидросульфатизации переходит в р-р Zn 100%, Cu 99,7%, Fe 99,41% и S 85,64%. В нерастворимом остатке (выход 14,4—16,6%) в 6—7 раз относительно исходного концентрата повышается содержание Pb и драгоценных металлов. Приведены схема реакционного аппарата с колонкой для поглощения окислов азота и технологич. схема дальнейшего извлечения отдельных элементов из сульфитного р-ра и из нерастворимого остатка путем комбинации методов обогащения, гидро- и пирометаллургии. Описан новый метод выделения Fe путем обезвоживания и селективного разложения сульфата Fe и извлечение Cu электролизом в две стадии. В. Семенова

61496. Сравнительный метод определения активности магнетитовой шихты при хлорировании. Клементьев В. А., Тр. Всес. н.-и. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 40, 353—357

Для определения активности шихты (Ш) при проп-ве  $\text{MgCl}_2$  хлорированием, через слой Ш, нагретой до 500°, пропускали  $\text{Cl}_2$  до появления его в отходящих газах, после чего Ш охлаждали в токе  $\text{N}_2$  и определяли в ней содержание  $\text{MgO}$  и  $\text{MgCl}_2$ . Для Ш без  $\text{MgCl}_2$  степень хлорирования (CX)  $\text{MgO}$  (в %) равна  $100 \frac{b}{(b + 2,36 a)}$ , где  $a$  — конечное содержание  $\text{MgO}$  в б —  $\text{MgCl}_2$ . Для Ш с  $\text{MgCl}_2$  CX (в %) равна  $100 \frac{(b e - a g)}{2,36 a g}$ , где  $a$  — вес Ш до опыта,  $b$  — вес Ш после опыта,  $e$  — начальное содержание  $\text{MgO}$  и  $g$  —  $\text{MgCl}_2$ ,  $e$  — конечное содержание  $\text{MgCl}_2$ . В. Шацкий

61497. Хлорирование частиц трихинополифосфата. Дадапе, Рао (Chlorination of the trichinolyphosphatic nodules. D a d a p e V. V., R a o M. R. A.), Bull. Nat. Inst. Sci. India, 1955, № 5, 61—65 (англ.)

Изучено хлорирование частиц трихинополифосфата (I) и двух образцов фосфатной руды в присутствии каменного угля с целью практич. использования про-

цесса хлорирования для получения  $\text{POCl}_3$  и дальнейшего ее превращения в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Кол-во улетучивающегося F из образцов пропорционально времени хлорирования. Дефторирование I завершается в течение 1,5 час. при 500°, а образцы руды дают в тех же условиях лишь 35—75%-ное улетучивание F. Даже длительное хлорирование фосфатных руд при 600° завершает дефторирование с трудом. Выход  $\text{POCl}_3$  составляет 97%. Библ. 10 назв. К. Кузнецова

61498. Обогащение бедного плавикового шпата из рудников Чандидонгри (Драг, Мадхья Прадеш). Нараянан, Нараянан (Beneficiation of low grade fluorspar from Chandidongri Mines, Drug, Madhya Pradesh. Narayan M. A., Narayan P. I. A.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 6, 260—265 (англ.)

Проведены опыты по обогащению бедного плавикового шпата (ПШ) состава (в %):  $\text{CaF}_2$  46,25,  $\text{SiO}_2$  49,68, Pb 0,68,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,33,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,05, S 0,12,  $\text{CaCO}_3$ , Zn и Ba — следы, содержащего, помимо основной пустой породы — кварца, небольшие кол-ва перуссита, галенита, охры, полевого шпата и глины. Первую классификация измельченного (—48 меш) образца с последующим обогащением на концентрационных столах позволила получить 83,81%-ный концентрат при низком (35,6%) извлечении  $\text{CaF}_2$ . Флотация (Ф) сильно измельченного (57,7% составляет —200 меш) образца обеспечивала при использовании водопроводной водой 89,5%-ное извлечение  $\text{CaF}_2$  при содержании его в концентрате ~84%. Применение дистил. воды и меньшего кол-ва флотореагентов повысило извлечение  $\text{CaF}_2$  в 73—76%-ный концентрат до ~98%. Ф при повышенной т-ре дала ~77%-ный концентрат с ~96%-ным извлечением  $\text{CaF}_2$ . Наилучшее соотношение модифицирующих добавок при Ф: 0,45 кг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 0,9 кг  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  на 1 т концентрата. Двухстадийная Ф (вначале свинцовых минералов с кантатами, а затем  $\text{CaF}_2$  с жирными к-тами) дала свинцовый концентрат, содержащий ~8% Pb и ~51%  $\text{CaF}_2$  с извлечением в него ~85% Pb. Концентрат ПШ содержал 77%  $\text{CaF}_2$  и ~0,1% Pb; извлечение  $\text{CaF}_2$  составляло (расчетные данные) ~90%. При двухстадийном добавлении  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (перед удалением Pb и перед Ф  $\text{CaF}_2$ ) общее извлечение  $\text{CaF}_2$  в его концентрат составляло ~95% (~77%  $\text{CaF}_2$ ). В свинцовый концентрат уходит ~75% Pb и ~3%  $\text{CaF}_2$ . При 4-кратной рефлотации грубого концентрата конечный продукт содержал 96,6%  $\text{CaF}_2$ , остальное примеси (в основном:  $\text{SiO}_2$ , 0,13%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,06% Pb и следы S) при общем извлечении  $\text{CaF}_2$  77,9%. Содержание  $\text{SiO}_2$  в концентрате ПШ можно понизить дальнейшими переочистками. Л. Херсонская

61499. Непрерывно действующий аппарат для синтетического производства сулемы. Креч Э. И., Тр. Харьковск. авиац. ин-та, 1957, вып. 17, 147—152

Обзор методов получения  $\text{HgCl}_2$ . Описан новый непрерывно действующий аппарат, имеющий большую (в сравнении с работающим на з-де тм. Карпова) производительность и не требующий ручной выгрузки  $\text{HgCl}_2$ . В. Семенова

61500. К вопросу интенсификации способа Байера. Бернштейн В. А., Цвет. металлы, 1956, № 12, 47—52

Исследована возможность интенсификации произ-ва  $\text{Al}_2\text{O}_3$  путем изменения т-ры выщелачивания бокситов. Для наиболее трудно вскрывающихся диаспоровых бокситов повышением т-ры до 240° можно существенно снизить уд. материальный поток р-ров в цикле Байера благодаря возможности получения алюминатных р-ров с равновесным каустич. модулем 1,3—1,45 при конц-ии щелочи 300—250 г/л соответственно. В. Семенова

**61501.** Получение редких земель из хибинского апатитового концентрата. Рупрых (Gewinnung von Seltenen Erden aus Kolaphosphat. Ruprych Miroslav), Chem. Technik, 1957, 9, № 6, 353—354 (нем.)

Для получения редких земель (РЗ) по методу, разработанному в лабор. масштабе в Чехословакии, апатитовый концентрат (1 кг) разлагают  $\text{HNO}_3$  (уд. в. 1,49, 50°, 1 л). Из полученного р-ра при кипячении с  $\text{NaNO}_3$  осаждают  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и отфильтровывают его. Р-р нейтрализуют  $\text{NH}_3$  (газом) до pH 2,5, причем РЗ осаждаются почти полностью. После 24-часового отстаивания и декантации осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат при 110°. Затем его растворяют в конц.  $\text{HCl}$  (к-та) и осаждают оксалаты РЗ с помощью насыщ. р-ра  $(\text{CO}_2\text{H})_2$  (при pH 2—2,5) или  $(\text{CO}_2\text{NH}_4)_2$ , причем в 4-м случае осаждение РЗ менее полное, а во 2-м — осаждается попутно и много  $\text{Ca}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , которые не удалось отделить даже при повторном осаждении РЗ в виде гидроксидов. Оксалаты прокаливают при 900° и получают окиси РЗ. Приведены методики колич. и полуколич. спектроскопии. анализ. Библ. 12 назв. Е. Бручус

**61502.** Разделение редких земель, содержащихся в монаците, методом экстракции растворителями. Бочински, Смутч, Спеддинг (Separation of monazite rare earths by solvent extraction. Bochinski Julius, Smutz Morton, Speeding F. H.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 2, 157—160 (англ.)

Для непрерывной противоточной экстракции трибутилфосфатом редкоземельных элементов из азотнокислого р-ра предложен простой алгебраич. метод расчета параметров, обеспечивающих выбранную степень разделения. Расчетные данные совпадают с эксперим. Библ. 8 назв. Л. Херсонская

**61503.** Загрязнения и примеси в спекаемых металлах. II. Изменения в содержании загрязнений при получении вольфрамовых и вольфрамокарбидных порошков. Петрдлик (Nečistoty a příměsi ve slitých kovech II. Změny v obsahu nečistot při výrobě wolframových a wolframkarbidových prášků. Petrdlík Miroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 7, 1300—1303 (чешск.)

Автор исследовал поведение некоторых примесей ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{P}$  и  $\text{As}$ ) при восстановлении  $\text{WO}_3$  водородом при  $t$ -ре  $\sim 900^\circ$  и установил, что большая часть  $\text{S}$  и  $\text{As}$ , присутствующих в качестве загрязнений, при этом улетучивается. В процессе карбидообразования, когда порошок вольфрама превращается в карбид вольфрама, при  $t$ -ре  $\sim 1500^\circ$  улетучиваются остальные примеси, а именно  $\text{P}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ . Окислы щел.-зем металлов при карбидообразовании восстанавливаются углеродом или карбидом вольфрама до металла;  $\text{SiO}_2$  восстанавливается до  $\text{SiO}$ . Эти в-ва (примеси), летучие при  $t$ -рах карбидообразования, улетучиваются из продукта и в соприкосновении со следами  $\text{O}_2$ , находящимися в электролитич. водороде (образующем защитную атмосферу), снова окисляются и осаждаются в огневой зоне печи, где образуют так называемые вуалы. Приведены условия р-ции и таблица, в которой указано содержание примесей перед р-цией, после восстановления и после карбидообразования. (Часть I Петрдлик М. Sborník výzkumných prací ministerstva hutí a dolů. SNTL, Praha 1957. В. Ружичка

**61504.** Описание установки для получения двуокиси хлора. Фудзимото, Кэмикару эндэинириингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 6, 548—550 (японск.)

**61505.** Восстановление окислов железа и железных руд различными видами твердого углерода при условии, что нагревание ведется ступенчато. III. Кур-

чатов М. С., Докл. Болг. АН, 1956, 9, № 4, 41—44 (рез. нем.)

Проводилось ступенчатое нагревание смеси окисла  $\text{Fe}$  с твердым восстановителем (сажа, древесный уголь, кокс, графит); выделяющиеся газы отсасывались и анализировались. При определенной  $t$ -ре, характерной для данного восстановителя и окисла, газовыделение прекращалось и вновь возобновлялось лишь при несколько более высокой  $t$ -ре. Такой ход процесса и соотношение  $\text{CO} : \text{CO}_2$  на каждой ступени позволяет представить механизм восстановления следующим образом: при определенной  $t$ -ре, зависящей от структуры восстановителя, начинается активированная адсорбция  $\text{O}_2$  из газовой фазы, ускоряющая диссоциацию окисла. Скорость диссоциации определяется  $t$ -рой и структурными особенностями восстановителя и окисла.  $\text{CO}$ , образующаяся наряду с  $\text{CO}_2$  при выгорании  $\text{C}$ , адсорбируется невосстановленными окислами и взаимодействует с ними. Скорость этого процесса зависит от структуры окисла,  $t$ -ры и избытка  $\text{CO}$ . Сообщение II см. РЖХим, 1958, 40213. Л. Херсонская

**61506.** Аммиачно-воздушный процесс выщелачивания никеля, кобальта и меди. Фальк-Мус (Ammoniakk — pressluft-prosessen for utluting av nikkel, kobber og kobolt. Falck-Muus Rolf), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1956, 16, № 6, 100—106 (норв.)

Дан обзор добычи  $\text{Co}$  по различным странам. Описан комплексный метод переработки  $\text{Ni}$ -,  $\text{Cu}$ - и  $\text{Co}$ -руд. Руду состава (в %):  $\text{Ni}$  40—44;  $\text{Cu}$  1—2;  $\text{Co}$  0,3—0,4;  $\text{Fe}$  33—40;  $\text{S}$  28—34 выщелачивают  $\text{NH}_4\text{OH}$  при 9 атм и 75—105° в течение 24 час.; в экстракте получают аммиакаты металлов,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$  и др. Из экстракта отгоняют  $\text{NH}_3$ , кипячением разлагают тиосульфат и тритионат и осаждают  $\text{Cu}_2\text{S}$ , содержащий  $\sim 1\%$   $\text{Ni}$ . В освобожденном от  $\text{Cu}$  экстракте селективно восстанавливают  $\text{H}_2$  под давл. 60 атм и 94—204° сначала аммиакат  $\text{Ni}$ , затем  $\text{Co}$ . Сульфатом выделяют из экстракта и выщелачивают в виде 85 или 97% сульфамата или сульфаминовой к-ты. Выход (в %):  $\text{Ni}$  90—95 (99,95-ной чистоты);  $\text{Cu}$  88—92;  $\text{Co}$  50—75 (99,6%-ной чистоты);  $\text{S}$  60—75. К. Герпфель

**61507 П.** Способ получения перекиси водорода перемешным гидрированием и окислением алкилантрахинонов. Дюфресс, Вильме, Моллар (Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd durch abwechselndes Hydrieren und Oxydieren von Alkylanthrachinonen. Dufrasse Charles, Villemey Lucien, Mollard Paul) [L'Etat Francais, vertreten durch den Directeur des Poudres, La Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine und L'Air Liquide Société Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude]. Пат. ФРГ 942807, 9.05.56

$\text{H}_2\text{O}_2$  получают попеременным гидрированием и окислением алкилантрахинонов в среде р-рителя, являющегося смесью эфира органич. к-ты [преимущественно алифатич. монокарбоновой к-ты, с 8—10 (лучше 9) С-атомами] и алифатич. спирта (5—20%) с 6—9 С-атомами. Указанные р-рители обладают хорошей растворимостью для окисленной и гидрированной формы алкилантрахинонов, низкими уд. весами ( $\sim 0,9$ ) и вязкостью, низкой летучестью (т. кип. от 150 до 210°/760 мм) и низкой растворимостью в воде ( $\sim 1:2000$ ), что делает их пригодными для непрерывного проведения р-ции, когда требуется быстрое отслаивание водн. слоя. Пример. 9 г 2-этилантахинона при 23° растворяют в смеси 85 г  $n$ -гептилацетата и 15 г  $n$ -гептилового спирта, прибавляют 0,9 г  $\text{Ni}$ -порошка и размешивают при 23° в токе  $\text{H}_2$  (в течение 28 мин. поглощается 697 мл  $\text{H}_2$ ), отделяют катализатор, в р-



продувают воздух для окисления гидрированной формы и извлекают водой (при 3-кратном промывании) 1,035 г  $H_2O_2$ , выход 98%; органич. слой после сушки возвращают в процесс.

**В. Уфимцев**  
**61508 П. Удаление железа из раствора едкого натра.**  
 Касугай Сатаро, Уэда Тадао [Асахи Дэнка Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 7207, 10.10.55

К р-ру едкого натра добавляют Na-амальгаму и хорошо перемешивают; затем удаляют амальгаму и фильтруют р-р. Пример. 100 объемн. ч. 48,85%-ного р-ра NaOH, содержащего 0,0103% Fe (в виде  $Fe_2O_3$ ), помещают в футерованную стеклом ванну, нагревают до 100°, добавляют 1—10 объемн. ч. Na-амальгамы, содержащей 0,051% Na, и 5 мин. все тщательно перемешивают; затем осаждают и удаляют амальгаму. Р-р фильтруют через стеклянный фильтр или пористый уголь. Получают р-р NaOH без Fe.

**М. Гусев**  
**61509 П. Получение моногидрата пербората натрия.**  
 (Preparation of sodium perborate monohydrate). [Koninklijke Industriële Maatschappij Voorheen Noury & Van Der Lande N. V.] Англ. пат. 735816, 31.08.55

$NaBO_3 \cdot H_2O$  получают дегидратацией  $NaBO_3 \cdot 4H_2O$  (I) в псевдооживленном слое в потоке нагретого воздуха. Дегидратация происходит в вертикальном цилиндрич. аппарате с рубашкой для нагревания. Аппарат заполняют I до определенного уровня. Поток нагретого воздуха подается в аппарат снизу через перфорированную пластинку. После окончания дегидратации пластинку удаляют, и продукт выгружают через нижний штуцер. Т-ра воздуха находится в пределах 60—150°, т-ра в рубашке 56—62° и т-ра псевдооживленного слоя 56°.

**Н. Ширяева**  
**61510 П. Состав, содержащий устойчивый твердый алюминат натрия, и метод его приготовления.** Аш-ли, Санборн (Composition comprising stable solid sodium aluminate and method of manufacturing the same. Ashley Kenneth D., Sanborn William E.) [American Cyanamid Co.] Пат. США 2734796, 14.02.56

К  $NaAlO_2$  (с отношением  $Na_2O$  и  $Al_2O_3$  1,155:1,115) добавляют гуммиарабика 0,5—2,5% и  $SiO_2$  0,08—1,2% в различных пропорциях и смешивают все компоненты в сухом состоянии. Иногда вводят  $Na_2SiO_3$ . Если имеется сырой алюминат, то его подсушивают, добавляют еще сухого  $NaAlO_2$  для получения нелишней массы и окончательно высушивают при 340—540°. Полученный алюминат при растворении в воде дает стабильный (от выпадения  $Al(OH)_3$ ) прозрачный р-р. И. Зимаков

**61511 П. Способ очистки (азиды щелочного металла).**  
 Уэрл, Нихаус, Бергл (Purification process. Wehrle Joseph J., Niehouse Oliver L., Burtle Jerome G.) [Olin Mathieson Chemical Corp.] Канад. пат. 515273, 2.08.55

При произ-ве азидов щел. металла р-цией амида щел. металла с NO; полученный загрязненный побочными продуктами азид очищают, экстрагируя его из продукта р-ции жидким  $NH_3$ . Жидкий  $NH_3$  непрерывно пропускают при его т-ре кипения под атмосферным давлением через продукт р-ции, фильтруют и непрерывно испаряют  $NH_3$ . Оставшийся чистый азид удаляют, а  $NH_3$  сжижают и используют повторно.

**В. Матвеев**  
**61512 П. Производство фосфатов щелочных металлов и фосфорных удобрений.** Исобэ Такэси, Матида Кадзуо, Миёси Сэмпати [Токуяма сода Кабусики кайся]. Япон. пат. 2868, 17.04.56

К фосфоритам добавляют 10—30% каких-либо Si-содержащих в-в, напр. песок, глина с  $SiO_2$ ,  $Na_2SiO_3$  и обрабатывают в автоклаве р-ром NaOH с конц-цией < 45%. Пример. 100 г порошка фосфорита, содержащего (в %)  $P_2O_5$  36; CaO 51,17; F 4,44;  $CO_2$  4,82;  $SiO_2$  3,15 перемешивают в автоклаве в течение 2 час. при 218°

и давл. 12 ат с 65,8 г силиката Na (35,2%  $Na_2O$  и 38,6%  $SiO_2$ ) и 700 г р-ра NaOH с конц-цией 680 г/л; затем смесь охлаждают до 70° и фильтруют. Фильтрат постепенно охлаждают до комнатной т-ры в течение 10 час и осаждают из него кристаллы фосфата Na. Твердый остаток после фильтрации промывают водой и сушат. Получают 74 г кристаллич.  $Na_3PO_4 \cdot 6H_2O$ , содержащего 41%  $P_2O_5$  (от содержания его в исходном сырье). Сухой остаток может применяться как фосфорное удобрение (97,5%  $P_2O_5$  является цитратнорастворимым).

**В. Зломанов**  
**61513 П. Получение чистого натрийтрифосфата.** Кавасаки Акио, Мицуи Наоси [Нихон кагаку когё Кабусики кайся]. Японск. пат. 7067, 3.10.55

Смесь гидрофосфатов Na, состоящую из 160 кг  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  и 35 кг  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ , нагревают до растворения смеси в кристаллизационной воде. Р-р сушат распылением и к полученному порошку добавляют 50 кг 97,5%-ного  $Na_5P_3O_{10}$ . Массу тщательно перемешивают и нагревают 15 мин. во вращающемся реакторе при 300° и получают 98,2%-ный  $Na_5P_3O_{10}$ .

**В. Зломанов**  
**61514 П. Производство легкой мелкозернистой поваренной соли.** Кубота Мисэнью, Аоки Сю [Нихон Сёкуэн Сейдзо Кабусики Кайся]. Японск. пат. 7180, 7.10.55

Рассол с т-рой 17,5° крепостью 24,5° Вё помещают в кристаллизатор и выпаривают с помощью электронагревателя мощностью 1 квт. При кристаллизации р-р непрерывно перемешивают со скоростью 1000 об/мин вращающейся мешалкой, вмонтированной внутри кристаллизатора. Получается мелкий порошок (размер зерен 0,03—0,25 мм) поваренной соли с высоким содержанием NaCl (99,55%).

**М. Гусев**  
**61515 П. Производство поваренной соли из морской воды вымораживанием в вакууме.** Накано Томонори. Японск. пат. 6180, 1.09.55

Морскую воду или рассол центробежным насосом перекачивают в выпарной аппарат (ВА), расположенный на 11 м выше насоса. Т-ра в ВА — 6,8°, давл. — 2,5 мм рт. ст. Смесь воды и льда из ВА стекает вниз по трубке и поступает в приемник рассола. Лед в нем всплывает над конц. рассолом и его легко отделяют и удаляют в сборник. Из последнего ледяная вода насосом перекачивается в вакуумный конденсатор. Водяные пары из ВА поступают в холодильник, откуда полученный конденсат насосом перекачивают в вакуумный конденсатор и удаляют. Конц. рассол из приемника рассола перекачивают обратно в ВА, где его разбрызгивают вместе со свежим рассолом. Из 1 т морской воды (3 Вё) получают 250 л рассола (крепостью 12° Вё); в следующем цикле т-ру конц. рассола понижают до —30°, а давление в ВА до 0,1 мм. рт. ст. Рассол, полученный при этой т-ре и давлении, имеет крепость 20° Вё. Этот рассол подают в ВА, где производят окончательное выпаривание.

**М. Гусев**  
**61516 П. Усовершенствованный способ получения поваренной соли из морской воды.** Сакагути Токудзо [Син Нихон Кагаку Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 30, 6.01.56

Морская вода с комнатной т-рой, или слегка подогретая, поступает в 1-й корпус многокорпусного выпарного аппарата (ВА) с давл. 0,16 атм, здесь она слегка подогревается и поступает из 1-го корпуса во 2-й, где давл. 0,3 атм и т-ра 59°. Из 2-го корпуса она поступает в дополнительный ВА (с т-рой 86°) с термокомпрессией, соединенный с основным многокорпусным ВА. Из этого дополнительного ВА морская вода вместе с перегретым паром (с давл. 2 кг/см<sup>2</sup>) вновь возвращается в основной многокорпусный ВА в его 5-й корпус, давление в этом корпусе 1,3 атм. Из последнего рассол поступает в 4-й корпус, где давление

понижается до 0,9 атм и далее рассол переходит в 3-й корпус с давл. 0,6 атм, где происходит кристаллизация соли. Наличие дополнительного ВА с термокомпрессионной способностью способствует лучшей кристаллизации соли.

М. Гусев

**61517 П. Способ производства криолита.** Вригге, Ласпейрес (Verfahren zur Herstellung von Kryolith. Wrigge Friedrich Wilhelm, Laspeyres Max) [Vereinigte Aluminium-Werke, Akt.-G.]. Пат. ГДР 13595, 26.07.57

Усовершенствован способ произ-ва криолита, заключающийся в сплавлении плавикового шпата с кварцевым песком и содой, выщелачивании спека водой и обработке полученного р-ра р-ром  $\text{NaAlO}_2$  и  $\text{CO}_2$ . В исходную шихту дополнительно вводят  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -содержащий материал (боксит, глинозем, красный шлам), который, реагируя с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , обеспечивает присутствие в р-ре  $\text{NaAlO}_2$ , необходимого для образования криолита. Одновременно за счет содержащихся в этом материале (в частности в красном шлеме)  $\text{SiO}_2$  и щелочи удается снизить кол-во этих соединений при шихтовке. Спек выщелачивается р-ром с содержанием  $\text{NaOH} \sim 4 \text{ г/л}$ ; в случае необходимости добавляется рассчитанное кол-во р-ра  $\text{NaAlO}_2$ .

Л. Херсонская

**61518 П. Получение солей фторсульфиновой кислоты.** Зель (Herstellung von Salzen der Fluorsulfinsäure. Seel Fritz). Пат. DFG 1000354, 19.06.57

Фторсульфинаты щел. металлов или четвертичных  $\text{NH}_4$ -оснований получают при достаточно продолжительном воздействии жидкой или газообразной  $\text{SO}_2$  на соответствующий хорошо высушенный фторид, не содержащий  $\text{HF}$ . Фторсульфинаты можно применять в качестве высокоактивных средств для р-ций фторирования. Пример. 1 кг тонкоизмельченного  $\text{KF}$  перемешивают в автоклаве с 2 кг жидкой  $\text{SO}_2$  при комнатной т-ре. Через 5 суток избыток  $\text{SO}_2$  удаляют. Остаток — бесцветный порошок в кол-ве 2,05 кг содержит 96 мол. %  $\text{KSO}_2\text{F}$ . В других примерах приведено получение  $\text{RbSO}_2\text{F}$ ,  $\text{CsSO}_2\text{F}$  и  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{SO}_2\text{F}$ .

Г. Рабинович

**61519 П. Выделение гидроокиси магния в виде кристаллов из растворов солей магния.** Сирасаки Такаясу, Муротани Хироши [Муротани Хироши]. Японск. пат. 6269, 7.09.55

К р-ру какой-либо соли  $\text{Mg}$  добавляют окислы или гидроокись щел. или щел.-зем. металлов в твердом состоянии, или же какие-либо соединения, содержащие окислы или гидроокиси этих металлов.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  адсорбируется на поверхности этих твердых адсорбентов в виде крупных кристаллов. Затем р-р фильтруют и отделяют кристаллы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Пример. К 1 л р-ра  $\text{MgCl}_2$  (конц-ией 1 моль/л) добавляют 50 г крупнозернистого порошка  $\text{CaO}$  и на некоторое время оставляют р-р в покое при комнатной т-ре. Через сутки на дне осаждается  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в виде порошка, похожего по форме на песок. Р-р фильтруют и получают 52 г кристаллич.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

М. Гусев

**61520 П. Электрическая печь открытого типа для производства карбида кальция.** Оно Миёси Японск. пат. 2484, 14.04.55

Печь состоит из открытого сверху цилиндрич. корпуса, снабженного в своей толще рядом газоотводных (для отвода выделяющегося  $\text{CO}$ ) каналов, сообщающихся с коллекторным кольцевым каналом, приложенными также в толще корпуса печи. Этот коллекторный канал связан через регулирующий клапан с газоотводным трубопроводом. В центральной части корпуса печи помещается рабочий электрод (к которому подводится ток), окруженный шихтой из  $\text{CaO}$  и кокса. Получаемый карбид в жидком виде собирается на дне печи. Клапаны на газоотводной трубе размещают так, чтобы в шихту не проникал атмосферный воздух.

М. Гусев

**61521 П. Печь для получения цианамиды кальция.** Минемура Юдзи, Сато Кун, Секи Нобору [Сингёцу Кагаку Когёо Кабусики Кайся]. Японск. пат. 9324, 21.12.55

Печь состоит из цилиндрич. шахты, имеющей в нижней части конич. сужающийся участок, заканчивающийся колосниковой решеткой с насадкой на ней. Под колосниковой решеткой сделан ввод для подачи основной массы  $\text{N}_2$ , который создает псевдоожиженный слой из  $\text{CaC}_2$ , помещенного в конич. части печи. Кроме этого, конич. часть печи имеет дополнительные перфорированные стенки, через которые вводят дополнительное кол-во  $\text{N}_2$ . Благодаря последнему устройству предупреждаются нарушения в работе псевдоожиженного слоя и образование комков при получении  $\text{CaCN}_2$ .

М. Гусев

**61522 П. Печь для непрерывного азотирования карбида кальция.** Муран Сжукэ, Найто Цунэо. Японск. пат. 3915, 9.06.55

Печь для непрерывного азотирования состоит из реакционной камеры с коническим диффузором и железного охлаждаемого корпуса. Верхняя часть корпуса имеет воздушное охлаждение, средняя часть имеет водяное охлаждение, нижняя часть не имеет специального охлаждения. В верхней части диффузора расположен шнековый питатель для подачи  $\text{CaC}_2$ ; в нижней его части имеются входные отверстия для подачи  $\text{N}_2$ . Полученный  $\text{CaCN}_2$  непрерывно удаляется через дно печи. Печь проста в изготовлении, форма ее реакционной камеры может быть произвольной. Печь может непрерывно работать без дополнительного электрообогрева. Производительность ее в два раза выше, чем у печей, используемых в настоящее время. По своим размерам она значительно меньше всех существовавших до настоящего времени печей.

М. Гусев

**61523 П. Способ разложения сульфата бария и получения из него продуктов.** Ян (Process of decomposing barium sulfate and obtaining products of value therefrom. Jahn Fredrik W. de) [Alan N. Mann]. Пат. США 2735751, 21.02.56

Для получения  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и т. п. продуктов из  $\text{BaSO}_4$  или его руд (барита) измельченную руду тщательно перемешивают с размолотым  $\text{FeS}$  или  $\text{FeS}_2$  при соотношении 1—5 (2,5—3) молей сульфида на 1 моль  $\text{BaSO}_4$ . Смесь увлажняют водой (10 вес. %) и формируют в шарообразные брикеты, сушат при т-ре  $\geq 100^\circ$ , затем нагревают сначала в инертной атмосфере при  $600^\circ$ , а затем в токе пара при т-ре  $> 750^\circ$  (но ниже т-ры плавления руды). В этих условиях  $\text{S}$  выделяется из брикетов в элементарной форме или в виде  $\text{S}$ -содержащих газов. Процесс продолжают до окончания выделения паров  $\text{S}$ . Затем брикеты выщелачивают водой (при этом извлекается лишь небольшое кол-во  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ). Далее ставшие более пористыми брикеты обрабатывают током  $\text{H}_2$  при  $\sim 625^\circ$  до прекращения выделения паров воды. Остаток выщелачивают горячей водой, при этом в р-р переходит большая часть  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  или, в отдельных случаях, смесь  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и  $\text{BaS}$ .

Д. Трифонов

**61524 П. Вспомогательные катионы при флотации.** Мойер (Supplemental cationic ions in flotation. Moyer Samuel P.) [American Cyanamid Co]. Канад. пат. 518185, 8.11.55

При концентрировании материалов, содержащих битрит, посредством избирательной пенной флотации с промотором, включающим сульфированный углеводород нефти из числа сульфонов к-т (типа «зеленой» и «махогани», полученных при регенерации нефтяных смазывающих масел) и водорастворимые соли этих сульфонов, для повышения избирательности промотора флотацию ведут в присутствии водорастворимой соли, катионом которой является ион щел.-зем. метал-

ла; этот мому нодок с су-

61525 П.

Коси

пунте

При

руд в ка

K p-ry

$\text{B}_2\text{O}_3$  из

Все это

превра

р-ции Si

отделяю

ляют Ва

мх Ва

61526 П.

сер

(miden).

Пат. Ф

При т

лирован

Скорост

бани и

ностью.

(SiBr<sub>2</sub>)<sub>x</sub>

куумной

Вместо

61527 П.

талли

титан

зиро

51, №

Смесь

дают че

между э

гм эле

р-цию Т

ния рас

цией в

61528 П.

титан

Rick

and C

Внутр

жи реа

вающий

тора 75

Металл

прутка,

(C) реа

плавле

$\text{MgCl}_2$

янный

выводи

канал.

соте ре

заостре

уровен

ток» т

саясь с

тора в

таким

части

каемог

ный гу

ностью

дующа

получи

$\text{Mg} \sim$

обычно



ла; этот ион должен обладать сродством к флотурующему иону и способностью давать нерастворимый осадок с сульфированным реагентом.

Я. Зельдер  
61525 П. Получение борфтористоводородной кислоты.

Косима Римпей, Уэно Хироси [Kogē Gidzō-сунитэ]. Японск. пат. 7871, 28.10.55

При произ-ве суперфосфата кальция из фосфатных руд в качестве побочного продукта получают  $H_2SiF_6$ . К р-ру  $H_2SiF_6$  добавляют порошок помола (100 меш)  $B_2O_3$  из расчета на 1 моль  $H_2SiF_6$  0,75—1,13 моля  $B_2O_3$ . Все это подогревают до 25°. В результате  $H_2SiF_6$  превращается в  $HBF_4$ , а образовавшийся в результате р-ции  $SiO_2$  выпадает в виде осадка. Выпавший  $SiO_2$  отделяют от р-ра фильтрованием. К фильтрату добавляют  $BaCO_3$ ; осаждают и удаляют в виде нерастворимых  $Ba$  солей  $H_2SO_4$  и  $H_2SiF_6$ .

М. Гусев  
61526 П. Получение полибромидов кремния. Шмейсер (Verfahren zur Herstellung von Siliciumsubbromiden. Schmeisser Martin) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 955414, 3.01.57

При т-ре 1000—1200° в вакууме через слой гранулированного металла. Si просасывают пары  $SiBr_4$ . Скорость испарения  $SiBr_4$  регулируют т-рой водяной бани и подбирают так, что  $SiBr_4$  используется полностью. Получаемый продукт, отвечающий ф-ле  $(SiBr_2)_x$ , конденсируют при т-ре —30° и очищают вакуумной дистилляцией от небольшого кол-ва  $Si_2Br_6$ . Вместо  $SiBr_4$  может применяться непосредственно  $Br_2$ .

Л. Херсонская  
61527 П. Усовершенствование способа получения металлического титана реакцией четыреххлористого титана с металлическим магнием. Исицук Кодаиро. Японск. пат. 8252, 16.11.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 22, 17533 (англ.)]

Смесь  $TiCl_4$  (4 ч.) и порошкового Mg (1,3 ч.) подают через форсунку при пропускании электрич. тока между трубой, являющейся частью форсунки, и другим электродом. Тщелота электрич. разряда вызывает р-цию  $TiCl_4$  с Mg, причем образуется Ti. После стекания расплава  $MgCl_2$  губчатый Ti очищают дистилляцией в вакууме.

Г. Рабинович  
61528 П. Способ получения тугоплавкого металла титана. Рик (Method of producing refractory metal. Rick Christian E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2753254, 3.07.56

Внутрь герметично закрытого охлаждаемого снаружи реактора непрерывно вводят  $TiCl_4$  и восстанавливающий металл (M), в частности Mg. Т-ра внутри реактора 750—1450° (1000—1150°), давление — 0,20—0,35 атм. Металлич. Mg вводят в реактор в виде непрерывного прутка, не соприкасающегося с внутренними стенками (C) реактора. Т-ра этих C поддерживается ниже точки плавления образующегося в процессе восстановления  $MgCl_2$  (I). В реакторе сохраняют относительно постоянный уровень расплавленного жидкого I, непрерывно выводя этот продукт из аппарата через обогреваемый канал. Отбор I осуществляют в средней точке (по высоте реактора). Губка металлич. Ti образуется в форме заостренной сверху колоннообразной массы. Верхний уровень ее находится выше уровня расплава I. «Слиток» титановой губки опускается вниз, не соприкасаясь со C реактора, и непрерывно удаляется из реактора вместе с частью I. Скорость удаления регулируют таким образом, чтобы предотвратить выход большей части I вместе с Ti. Обычно удается отделить от извлекаемого из реактора металлич. Ti 90—92% I. Полученный губчатый Ti обладает относительно высокой плотностью (~50% от нормальной плотности Ti). Последующая очистка вакуумной дистилляцией позволяет получить Ti 99,5—99,6%-ной чистоты. Использование Mg ~ 95%. Охлаждение C осуществляют жидкостью, обычно водой, циркулирующей в окружающий реактор

рубашке. Т-ра поступающей на охлаждение воды 150—155°. Описанным способом, помимо Ti, могут быть получены Zr, Nb, Hf, Ta, Mo, W. Исходными продуктами для получения этих металлов, в том числе и Ti, могут служить их хлориды, бромиды и йодиды. Кроме Mg, в качестве восстанавливающего M можно использовать другие щел.-зем. и щел. металлы. Приведена ф-ла для определения величины скорости удаления Ti и I из аппарата и схема последнего. Л. Херсонская  
61529 П. Способ производства титана. Синглтон (Method of producing titanium. Singleton Richard H.) [National Research Corp.]. Пат. США 2770541, 13.11.56

Cu-Ti- или Ni-Ti-сплав поступает из дуговой печи в 1-й высокотемпературный реактор (P), где поддерживается т-ра > 1000°. В этот же P подают пары хлорида металла, в частности  $ZnCl_2$ , либо  $AlCl_3$ . При т-ре > 1000° с этими хлоридами реагирует только Ti, образуя газообразный  $TiCl_3$  и  $AlCl$  или  $Zn$ . Продукты р-ции удаляют из 1-го P с помощью чистого Ag или  $H_2$  резко охлаждают их до т-ры < 500°, напр. до 200—300°. Охлажд. продукты подают во 2-й низкотемпературный P, где они взаимодействуют с  $TiCl_4$ . При этом в результате различных р-ций образуются  $TiCl_3$  и соответственно  $AlCl_3$  или  $ZnCl_2$ .  $TiCl_3$  сублимируют в атмосфере  $TiCl_4$  при 600—800° и конденсируют в отдельном конденсаторе. Конденсирующиеся одновременно  $AlCl_3$  и  $ZnCl_2$  удаляют, растворяя 1-й в  $TiCl_4$ , а 2-й в органич. р-рителе, в частности в эфире. В случае  $AlCl_3$  можно выделять чистый  $TiCl_3$  при т-ре, превышающей т-ру конденсации  $AlCl_3$ . Для получения металлич. Ti очищ.  $TiCl_3$  подвергают внутримолекулярному самоокислению — восстановлению, образующийся при этом  $TiCl_4$  возвращают в цикл, а металлич. Ti отделяют. Высокотемпературное оборудование выполняют из графита или угля. Конструкция 1-го P должна обеспечивать хорошее контактирование реагирующих материалов.

Л. Херсонская  
61530 П. Получение четыреххлористого титана. Онота Масанити, Сакаи Ацуси, Кимото Сэйти [Тоа Госэй Кагаку Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 7873, 28.10.55

Создают псевдооживленный слой, взвешивая в  $Cl_2$  угольный порошок; затем к псевдооживленному слою добавляют малыми дозами смесь титанового сырья с углем (30% угля от общего кол-ва Ti) и проводят хлорирование Ti. Хлорирование проходит ровно, без образования комков. Пример. В кварцевый трубчатый реактор диам. 50 мм и высотой 1500 мм насыпают слой кварцевого порошка (размер < 20 меш) толщиной 100 мм. На высоте 100 мм от поверхности этого слоя порошка имеется патрубок. На слой кварцевого порошка насыпают слой толщиной 50 мм порошка пекового кокса, измелченного до 100 меш. Реактор нагревают до 800°, после чего из под слоя кварцевого порошка пропускают  $Cl_2$  в кол-ве 1 кг в час. Когда порошок кокса образует хороший псевдооживленный слой, сверху реактора подают в кол-ве 900 г в час смесь порошка руды и пекового кокса (помол 100 меш) из расчета 50 ч. кокса на 100 ч. руды. Р-ция протекает интенсивно, кол-во прореагировавшего  $Cl_2$  > 95%. Даже при проведении р-ции в течение 30 час. процент прореагировавшего  $Cl_2$  не снижается.

М. Гусев  
61531 П. Получение безводного трехфтористого ванадия. Карпентер, Джонстон, Хаус, Джонссон (Preparation of anhydrous vanadium trifluoride. Carpenter David E., Johnston Charles P., House Henry P., Johnsson Karl O.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2743161, 24.04.56

Для получения чистого безводн.  $\text{VF}_3$  из  $\text{V}_2\text{O}_5$  в 1-й стадии процесса через слой  $\text{V}_2\text{O}_5$  пропускают безводн.  $\text{HF}$ . Гидрофторирование ведут при  $t$ -рах от  $-40$  до  $100^\circ$  до полного превращения  $\text{V}_2\text{O}_5$  в гидрат  $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , приблизительно отвечающий ф-ле  $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В интервале  $t$ -р  $50$ — $100^\circ$  на процесс благоприятно влияет введение в реакционную зону дополнительных кол-в  $\text{H}_2\text{O}$ , что достигается увлажнением  $\text{V}_2\text{O}_5$  (до 20%-ной влажности). Оптимальная  $t$ -ра гидрофторирования  $10^\circ$ . Во 2-й стадии  $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  дегидратируют в токе  $\text{HF}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$  или  $\text{CO}_2$  при  $250$ — $600^\circ$ . В конце процесса остаточный  $\text{HF}$  удаляют током  $\text{He}$ . В начале дегидратацию можно осуществлять нагреванием  $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  до  $250^\circ$  в токе  $\text{CO}_2$  или  $\text{He}$  и затем — в токе  $\text{HF}$  при  $550^\circ$ . Весь процесс получения  $\text{VF}_3$  проводят во вращающемся трубчатом реакторе. Оптимальная скорость подачи  $\text{HF}$  при гидрофторировании  $1,01$ — $1,32$  (лучше  $1,24$ )  $\text{г/час/см}^2$  площади сечения реактора. Оптимальная скорость подачи  $\text{HF}$  при дегидратации  $0,87$ — $1,24$  (лучше  $1,10$ )  $\text{г/час/см}^2$ . Из конечного  $\text{VF}_3$ , содержащего  $\sim 1\%$   $\text{H}_2\text{O}$ , получают пластичный металл. ванадий Са-термич. путем. Л. Херсонская

**61532 П.** Способ получения безводного газообразного хлористого водорода. Ray (Process for producing anhydrous hydrogen chloride gas. Rauh Cornelius A.), Пат. США 2764532, 25.09.56

Для получения сухого  $\text{HCl}$ -газа исходную  $\text{HCl}$ -к-ту с конц-ией  $\geq 31,5\%$  (35%) охлаждают до  $t$ -ры  $-18$ — $-12^\circ$  и подают ее в верх сушильной насадочной колонны (СК) противотоком к  $\text{HCl}$ -газу, поступающему из нижерасположенной ректификационной колонны (РК), и содержащему  $1$ — $2\%$   $\text{H}_2\text{O}$ . При указанной  $t$ -ре давление паров  $\text{H}_2\text{O}$  над  $k$ -той практически очень мало и  $k$ -та может служить для осушки  $\text{HCl}$ -газа, причем она поглощает также часть  $\text{HCl}$  и с конц-ией  $\sim 43\%$  поступает вверх РК, из которой с конц-ией  $\sim 20\%$  стекает в исчерпывающую колонну (ИК). Туда же прямотоком с  $k$ -той подается горячий ( $\sim 132^\circ$ )  $51$ — $57\%$ -ный  $p$ -р  $\text{CaCl}_2$ , снижающий растворимость  $\text{HCl}$ , а вниз ИК — острый пар. Выходящий из ИК разб.  $p$ -р  $\text{CaCl}_2$  проходит последовательно 2 концентратора с электрообогревом, а затем возвращается насосом в ИК. Пар из 1-го концентратора поступает в ИК, а из 2-го — в водяной конденсатор. Можно также (вместо охлаждения исходной  $\text{HCl}$ -к-ты) охлаждать часть  $k$ -ты, выходящей из СК, и возвращать ее в СК. Все 3 колонны можно объединить в один агрегат или установить их раздельно. Приведены 2 схемы. Г. Рабинович

**61533 П.** Способ получения соляной кислоты абсорбцией хлористого водорода из газов. Кунцер, Веллер, Кольте, Краутман (Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure durch Absorption von Chlorwasserstoff aus Gasen. Kunzer Werner, Weller Heinz, Kolbe Ernst, Krautmann Hans) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-Ges.]. Пат. ФРГ 960005, 14.03.57

Для получения конц.  $\text{HCl}$  ( $k$ -та) и уменьшения потерь  $\text{HCl}$  с отходящими газами  $\text{HCl}$ -газ поглощают в башне с насадкой, орошаемой  $15$ — $20\%$ -ной  $\text{HCl}$  ( $k$ -та), которую подают на таком расстоянии от верха башни, что отходящие из верха башни газы практически не содержат  $\text{HCl}$ . Перед выбросом в атмосферу эти газы охлаждаются в холодильнике вбрызгиванием воды (или в конденсаторе); вода затем выводится из системы. Выходящая из башни  $k$ -та охлаждается в расположенном под башней трубчатом холодильнике. Пример. В башню высотой  $6$  м с насадкой подавали  $170$   $\text{м}^3/\text{час}$   $\text{N}_2$ , содержавшего  $6,1$  об.%  $\text{HCl}$ ; в середину башни вбрызгивали  $20\%$ -ную  $\text{HCl}$ . При этом получали  $32\%$ -ную  $\text{HCl}$ , а отходящий газ содержал  $0,18\%$   $\text{HCl}$ . При подаче  $k$ -ты

в верх башни отходящий газ содержал  $1,12\%$   $\text{HCl}$ . Приведена схема. Г. Рабинович

**61534 П.** Способ обработки железного порошка. Брасе (Sätt att behandla järnpulver. Braise E. F. B.) [Höganäs-Billesholms AB]. Швед. пат. 157918, 26.02.57

$\text{Fe}$ -порошок (I) экстрагируют разб., напр.,  $2\%$ -ной  $\text{HF}$ -к-той, содержащей  $\sim 0,1\%$  ингибитора травления, нейтрализуют, промывают подщелоченной водой и сушат при  $300$ — $400^\circ$  генераторным или  $\text{H}_2$ -газом. При такой обработке в течение  $2$ — $3$  час. содержание  $\text{SiO}_2$  в I снижается (в %): с  $0,3$  до  $0,05$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $0,22$  до  $0,10$ — $0,14$  и  $\text{C}$  с  $0,04$  до  $0,02$ , причем удаляется  $\text{C}$  карбида, но не графита. К. Герцфельд

**61535 П.** Способ извлечения металлов из железоникелевых руд. Льюис, Кукстон, Коффер (Method of recovering metallic values from ores containing iron and nickel. Lewis Reed, Cookston Jack W., Coffey L. Wallace) [Crucible Steel Co. of America]. Пат. США 2757077, 31.07.56

Латеритную железоникелевую руду (Р), содержащую  $\text{Fe}$   $30$ — $55\%$ ,  $\text{Ni}$   $\approx 0,5$ — $5\%$  и небольшие кол-ва  $\text{Co}$  и  $\text{Cr}$ , гранулируют (размер гранул  $-12 + 6$  мм) и восстанавливают водородом. Восстановление ведут в течение  $1$ — $3$  час. при  $700$ — $850^\circ$ , затем Р охлаждают в  $\text{H}_2$  до комнатной  $t$ -ры и обрабатывают в течение  $\sim 4$ — $16$  час. при  $90$ — $130^\circ$  и давл.  $20$ — $30$  атм  $\text{CO}$ , содержащим  $0,02$ — $10$  вес.% безводн.  $\text{NH}_3$ . Перед подачей  $\text{CO}$  вытесняют  $\text{H}_2$  аммиаком. Большую часть ( $\sim 75\%$ ) смеси образовавшихся жидких  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (I) и  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (II) отфильтровывают; остальную часть I и II отдувают  $\text{CO}$ . В другом варианте Р перед восстановлением измельчают, а после восстановления — суспендируют в жидком I или смеси I и II. Суспензию в автоклаве обрабатывают  $\text{CO}$  и  $\text{NH}_3$  при тех же  $t$ -рах и давлении, как и в 1-м варианте. Аналогичным способом производится и отделение жидких I и II от рудного остатка. Смесь I и II подвергают фракционированной вакуумной ( $30$ — $40$  мм рт. ст.) дистилляции при  $35^\circ$  в кубе и  $-10^\circ$  в верхней части дистилляционной зоны. Отгоняющиеся пары II разлагают затем при  $204$ — $260^\circ$  и давл.  $30$ — $40$  мм рт. ст. Получаемый металл содержит обычно  $70$ — $75\%$   $\text{Ni}$ . Для получения  $99\%$ -ного  $\text{Ni}$  пары II, выходящие из 1-й дистилляционной колонки, конденсируют при  $-20^\circ$  и подвергают редистилляции при давл.  $420$ — $450$  мм рт. ст. и том же температурном режиме, как в 1-й колонке. Пары II из 2-й колонки разлагают при  $204$ — $260^\circ$  и давл.  $420$ — $450$  мм рт. ст.; I со следами  $\text{Co}$ , остающийся в кубовом остатке, в свою очередь, может быть редистиллирован ( $t$ -ра  $40^\circ$  и давл.  $30$ — $40$  мм рт. ст.). Металлич.  $\text{Fe}$  из редистиллированного I, образующееся при  $204$ — $260^\circ$  и давл.  $30$ — $40$  мм рт. ст., не содержит  $\text{Co}$ . После удаления I и II Р обрабатывают  $p$ -рителями с целью выделения  $\text{Co}$ . Остаток подвергают магнитной сепарации, концентрируют  $\text{Cr}$ . Л. Херсонская

**61536 П.** Магнитные соединения. Кроули, Хоссенлопп (Magnetic compositions. Crowley Henry L., Hossenlopp Arthur M.) [Henry Crowley & Co. Inc.] Пат. США, 2736708, 28.02.56

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{ZnO}$  тщательно перемешивают для получения исходной смеси, содержащей  $50$ — $90\%$  по весу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Весовое соотношение  $\text{ZnO}$  и  $\text{NiO}$   $2:1$ — $4:1$ . Эту смесь подвергают двустадийной термич. обработке с медленным охлаждением ее после второй стадии термообработки. При первой стадии термообработки при  $800$ — $1200^\circ$  в защитной (неокислительной или восстановительной) атмосфере, получается немагнитный продукт, содержащий  $\text{FeO}$ . Вторую стадию проводят при  $1000$ — $1450^\circ$  в той же атмосфере. Перед второй стадией термообработки к



100 вес. ч. продукта добавляют (при тщательном перемешивании)  $\text{Co}_2\text{O}_3$  в кол-ве 0,1—50 (5—10) вес. ч.

В. Борисова

**61537 П. Осаждение  $\text{CoCO}_3$  из растворов, содержащих Ni и Co. Аллен, Боккино** ( $\text{CoCO}_3$  precipitation from Ni-Co solution. Allen Louis N., Bocchino Harry G.) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2735760, 21.02.56

Для селективного выделения Co в виде  $\text{CoCO}_3$  из р-ра, содержащего Co и Ni, в р-р с целью удержания в нем Ni в ходе последующих операций добавляют 2 моля  $\text{NH}_3$  и 1—4 молей  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  на 1 моль растворенного Ni и 5—30 г на 1 л р-ра порошкообразного (от —50 до —150 меш) Ni или Co. Р-р нагревают при 70—100° до уменьшения первоначального объема на 5—30% (15—20%) за счет выпаривания или фракционированной перегонки; последняя позволяет сохранить выделяющиеся  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  для нового употребления. В результате получается осадок, содержащий в основном  $\text{CoCO}_3$ , в то время как Ni остается в р-ре.

Д. Трифонов

**61538 П. Способ разделения Ni и Co. Карон** (Process of separating nickel and cobalt. Caron Martinus H.). Пат. США 2738266, 13.03.56

Для разделения Ni и Co из комплексных аммиачно-карбонатных р-ров Co восстанавливается в горячем р-ре до  $\text{Co}^{2+}$  тонкоизмельченным или губчатым Ni для того, чтобы перевести Co в соединение, которое легко окисляется  $\text{O}_2$  до 3-валентного состояния. Такая обработка дает меньшее соосаждение Co с осадком Ni; последний получают при насыщении р-ра углекислым газом.

В. Иванов

**61539 П. Применение агентов, способствующих образованию центров кристаллизации, при восстановлении солей до металлов. Маков, Линь Вэй-чжэн, Рой, Кунда** (Use of nucleating agents in the reduction of salts to metal. Mackiw Vladimir Nicolaus, Lin Wei Cheng, Roy Tuhin Kumar, Kunda Vasy) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2767083, 16.10.56

В сернокислый или аммиачный р-р Cu, Co или Ni, содержащий ~150 г/л соответствующего металла, вводят небольшое кол-во (~0,01 г/л) негазообразного неметаллич. агента, который в условиях последующей восстановительной обработки является активным восстановителем и способствует образованию кристаллич. зародышей (З). Такими агентами являются водорастворимые соли гипофосфита и гидразина, гидрохинон, а также ионы 2-валентных Sn, Mn, Ce и (предпочтительно) Fe. Восстановление проводят при повышенных т-ре и давлении. Полученные З отделяют и вводят в новую порцию р-ра соответствующей соли, которую восстанавливают с целью получения частиц металла (оседающих на З) с большей кажущейся плотностью, чем исходные З. Восстановление новой порции р-ра в присутствии З может быть проведено также для получения вторичных З со средним диам. 1 м. Пример. К р-ру, содержащему 70 г/л Ni в виде  $\text{NiSO}_4$  (мол. соотношение  $\text{NH}_3:\text{Ni} = 2:1$ ), добавляют  $\text{Fe}^{2+}$  в кол-ве 1,0 г/л. При т-ре 176° и давл. 7—42 атм р-р восстанавливают  $\text{H}_2$  в течение 45 мин. Получается тонкий металл. порошок, в то время как в отсутствие  $\text{Fe}^{2+}$  восстановление длится 400 мин. и Ni оседает плотным слоем на стенках сосуда.

Л. Херсонская

**61540 П. Состав для удаления шлака, сажи и летучей золы. Тарносский** (Composition for eliminating slag, soot, and fly ash. Tarnoski Paul T.) [Chemical and Engineering Co.]. Пат. США 2777761, 15.01.57

В состав (С) для очистки поверхностей кипящих труб, перегревателей газоходов, дымовых труб

и т. п. от шлака, сажи и золы входят в-ва, легко диссоциирующие при повышенной т-ре с образованием летучих компонентов. С включает (в вес. %):  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40—50,  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  5—10, наполнитель (древесная мука) 30—40, окрашивающий материал до 100% или по другому рецепту:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  49 (помол ~20 меш),  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  7,0, окрашивающего агента —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5 и древесной муки (~100 меш) 39. Уд. вес. полученного С < 0,4 г/см<sup>3</sup>. С с добавками 6% газойля, керосина или других углеводородов периодически вводят в верхнюю часть топки печи или котла. Порошкообразный С вдувают в газоходы. Осадок летучей золы и шлака под действием такого С разрыхляется и превращается в мельчайшую пыль, легко удаляющуюся из агрегата; кроме того, С каталитич. снижает т-ру сгорания сажи и углеродистых остатков.

Л. Херсонская

См. также: Регулятор конц-ии соляной к-ты 61267. Прогресс в произ-ве  $\text{C}_2\text{H}_2$ , получаемого карбидным способом 61828. Магний из доломита 61686

## УДОБРЕНИЯ

Редактор И. Л. Гофман

**61541. Завод синтетического аммиака и удобрений в Карлинге** [Лотарингия].— (L'usine de synthèse d'ammoniac et d'engrais de Carling. R.—), Techn. mod., 1957, 49, № 9, 480—484 (франц.)

Описан пущенный в 1954 г. з-д фирмы Les Houillères du Bassin de Lorraine. Коксовый газ под давл. 16 атм очищается от окислов N нагревом до 95°, причем происходит их окисление и полимеризация, затем водой, аммиачной водой и NaOH. Водн. очистка, необходимая для удаления  $\text{C}_2\text{H}_2$ , заменяется установкой для селективной каталитич. гидрогенизации  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; в этом случае при аммиачной очистке будет рекуперироваться  $\text{H}_2\text{S}$ , который будет использован для произ-ва  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При глубоком охлаждении коксового газа получаются смесь  $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ , фракция с 50%  $\text{C}_2\text{H}_4$  (используется для произ-в  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  и стирола) и фракция с 97%  $\text{CH}_4$  (используется для произ-в  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{HCN}$ ). З-д получает также  $\text{HNO}_3$  (420 т/сутки) по комбинированному методу — сжиганием  $\text{NH}_3$  при атмосферном давлении, охлаждением нитрозных газов в котле-утилизаторе и холодильниках, добавлением  $\text{O}_2$ , компрессией до давл. 3 атм, окислением в башне и абсорбцией; гранулированную (1—2 мм) аммиачную селитру (400 т/сутки), выпускаемую в виде 99,8%-ной  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (остальное влага), и опудренную (1 или 4% инертного в-ва)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (34,5 или 33,5% N); известковоаммиачную селитру (20,5 и 27% N); сложные удобрения различного состава (60 000 т/год) и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (15% N, 20 000 т/год). Последние получают по способу азотнокислотного разложения природных фосфатов — из полученного р-ра при охлаждении кристаллизуется большая часть Санистрата, который отделяют и гранулируют; маточный р-р нейтрализуют  $\text{NH}_3$ , добавляют ретур и KCl или  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и гранулируют полученную смесь.

Г. Рабинович

**61542. Сто лет суперфосфатной промышленности. Производство на современных заводах. Карлстрём, Венцель** (Superfosfat — 100-årigt gödselmedel från moderna fabriker. Karlström Erik, Wentzel Agne), Svensk kem. tidskr., 1957, 69, № 12, 549—561 (шведск.)

Дан обзор развития суперфосфатной пром-сти Швеции. Описаны сернокислотные и суперфосфатные з-ды в Ландскрона и Норркенинге и сернокислотный

з-д в Уддевалла. Мощности составляют (в т/год): 1-го з-да  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (башенной и контактной) 85 000,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (по ангидритному способу) 20 000 (считая на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), суперфосфата 260 000, установки для гранулирования 300 000; 2-го з-да —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (башенной) 80 000, суперфосфата 250 000, грануляционной установки 200 000. З-ды выпускают также гранулированные сложные удобрения: «Калисупер», 6-10-10, 7-7-14, 6-12-6 и содержащие 0,03% В.

Г. Рабинович  
61543. Методы получения фосфорных искусственных удобрений, содержащих радиоактивные изотопы фосфора. Török (Sugárzó foszforizotópot tartalmazó foszforműtrágyák előállítására alkalmas eljárások ismertetése. Török László, Agrokém. és talaj., 1956, 5, № 2, 281—282 (венг.))

Освещается способ получения суперфосфата и дикальцийфосфата в лабор. условиях, в котором к серной к-те, применяемой для обработки  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , добавляется небольшое кол-во радиоактивной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Для обеспечения хорошего качества продукта необходимо: а) пропустить природный фосфат через сито с размером отверстий 0,2 мм; б) интенсивно перемешивать реакционную смесь; в) применять  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответствующей конц-ии. Библ. 5 назв.

Д. Пюшпеки  
61544. Растворимость томасшлаков в лимонной кислоте. Деккер, Дельса, Севрен (La solubilité des scories Thomas dans l'acide citrique. Decker A., Delsa A., Sevrin R.), Rev. univers. mines, 1956, 12, № 12, 652—660 (франц.)

Исследована зависимость растворимости томасшлаков в лимонной к-те от различных факторов: отношения  $\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$ , содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Fe}$ , а также от тонины измельчения.

Е. Бруцкус  
61545. Удобрения на основе азотнокислотной переработки фосфатов. Набиев М. Н. В сб.: Материалы Объедин. научн. сессии по хлопководству. Т. I. Ташкент, Госиздат УзССР, 1958, 419—424

Обзор. Классификация способов азотнокислотной переработки природных фосфатов (РЖХим, 1957, 27478). Опытное произ-во сложного удобрения СУМ-1 (РЖХим, 1955, 46393). Агрономич. испытания СУМ-1. Применение  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  — побочного продукта произ-ва СУМ-1 — для повышения эффективности  $\text{CaCN}_2$  при удалении листьев хлопчатника.

Е. Бруцкус  
61546 П. Составы, содержащие мочевины (Urea compositions) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 731686, 15.06.55

Для получения рассыпчатого, несслеживающегося состава кристаллич. мочевины, предпочтительно высушенную до влажности < 1%, тщательно смешивают с 0,5—2 вес. % основного карбоната Mg. Мочевину можно получить синтезом из  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ .

Г. Рабинович  
61547 П. Способ и устройство для опудривания пылевидными веществами гигроскопических солей, в частности известковоаммиачной селитры. Шауб (Verfahren und Vorrichtung zur Einpuderung von wasseranziehenden Salzen, insbesondere von Kaliammonsalpeter, mit staubförmigen Einpuderungstoffen. Schaub Franz) [Ruhchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 927273, 5.05.55

Способ отличается тем, что опудривание пылевидным в-вом (ПВ) производится с помощью воздуха (или другого газа), подаваемого предварительно, напр. под давл. ~ 600 мм вод. ст., в спец. камеру, где воздух выходит из сопла и поступает в расположенный напротив диффузор — воронкообразную трубу. ПВ подается в камеру шнеком, засасывается через кольцевую щель между соплом и диффузором и

уносится потоком воздуха в аппарат для опудривания (РЖХим, 1957, 5065). Приведена схема.

Г. Рабинович  
61548 П. Получение плавящихся фосфорных удобрений. Ямагути Таро. Японск. пат. 6173, 1.09.55

Природный фосфат спекают с фосфатом щел. металла. Пример. Смесь фторидного фосфорита (ФФ), содержащего (в %):  $\text{SiO}_2$  8,15,  $\text{CaO}$  47,69,  $\text{P}_2\text{O}_5$  31,60, F 3,51, п. п. п. 5,98 (100 вес. ч.),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (30 ч.) и  $\text{SiO}_2$  (5 ч.) нагревали до высокой т-ры в течение 1 часа и выдерживали при этой т-ре 10—15 мин.; содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в лимоннорастворимой форме (в % от содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  общей) в полученных удобрениях изменялось в зависимости от т-ры нагревания и составляло 47,0, 61,6 и 81,8 и 94,9% при 1200, 1280, 1350 и 1420° соответственно. В другом примере при нагревании смеси 100 ч. ФФ и 15 ч.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  получали удобрения с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  в лимоннорастворимой форме 59,3, 76,5 и 96,8 при т-ре нагревания 1200, 1280 и 1350° соответственно. При нагревании смеси 100 ч. ФФ, 11 ч.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 22,5 ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащей 40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , в течение 1 часа с введением воды и выдерживанием при этой т-ре 1 час получили удобрение с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 96,5% которой были лимоннорастворимы.

Г. Рабинович  
61549 П. Способ изготовления чистого триаммонийфосфата. Рогозинский, Выпых (Sposób wytwarzania fosforanu trójamonowego czystego. Rogoziński Jerzy, Wypych Waldemar) [Łódzki Związek Spółdzielni Pracy]. Польск. пат. 38963, 20.02.56

Патентуется способ получения чистого  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с миним. потерями  $\text{NH}_3$  действием конц. аммиачной воды (25%) (АВ) на ортофосфорную к-ту (уд. в. 1,1—1,6) или на  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . АВ добавляют при перемешивании с такой скоростью, чтобы т-ра реакционной смеси была 60—80°. При медленном охлаждении выделяются крупные кристаллы  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  с содержанием 98—99% чистого в-ва. Потери  $\text{NH}_3$  из  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  при сушке незначительны, так как этот процесс ведется при пониженном давлении.

С. Яворовская  
61550 П. Способ получения фосфорно-калийных удобрений. Анджеевский, Гживнович, Микюла (Sposób otrzymywania nawozów fosforowo-potasowych. Andrzejewski Roman, Grzywnowicz Jan, Mikula Kazimierz) [Akademia Górniczo-Hutnicza]. Польск. пат. 37552, 1.02.56

Предложен способ получения фосфорно-калийных удобрений, основанный на применении вместо  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , пыли, получаемой при очистке печных труб вращающихся цементных печей. Пыль с размером частиц < 30 м содержит ~ 70%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

С. Яворовская  
См. также: Хим. комбинат в Кендежине по произ-ву искусств. удобрений 61824

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

См.: Люминесцентные средства и их получение  
61953. Приготовление электролюминесцирующих фосфоров 60021

## ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Маргеев, Н. А. Шираев

61551. К вопросу о целесообразности централизованного производства катализатора. Бородин О. О., Гайцхоки Н. И., Стерлин Б. Я. Масл.-жир. пром-сть, 1958, № 3, 15—17



61552. Активированный уголь для регенерации раскислителей. Ода, Касэн гэнпо, Japan Synth. Text. Monthly, 1956, 9, № 3, 31—33 (японск.)

61553 П. Способы получения устойчивых к стиранию катализаторов сферической или линзообразной формы. Фишер, Сидов, Штреккбах (Verfahren zur Herstellung von sphärischen oder linsenförmigen abriebfesten Katalysatoren. Fischer Karl, Sydow Herbert, Streckebach Ernst) [Deutsche Erdöl—A.-G.]. Пат. ФРГ 924748, 7.03.55

В дополнение к пат. ФРГ 922530 для получения устойчивых к стиранию катализаторов сферич. или линзообразной формы вместо суспензий применяют золи, напр. золь силиката щел.-зем. металла, pH которых перед добавлением производных альгиновой к-ты устанавливают между 4 и 5. Пример. К 100 объемн. ч. р-ра, состоящего из 500 мл продажного жидкого стекла в 2 л воды, и из 60 мл р-ра  $AlCl_3$  (конц-ия 600 г  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  в 1 л), добавляют HCl (к-та) до pH 4,5. Этот р-р, который после 3 час. превратился в гель, смешивают с 25 объемн. ч. 5%-ного альгината Na и выливают каплями из воронок в 5%-ный р-р  $AlCl_3$ . Через 5 мин. затвердевшие шарики вынимают из осадительной ванны, промывают ( $\geq 3$  час.), сушат и прокалывают. В. Семенова

61554 П. Регенерация железного катализатора в атмосфере с контролируемым соотношением  $CO_2:CO$ . Мартин, Мейер, Тайсон (Regeneration of an iron catalyst with controlled  $CO_2:CO$  ratios. Martin Homer Z., Mayer Ivan, Tyson Charles W.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 511647, 5.04.55

Углеродистые отложения удаляют из Fe-катализатора (К), существенно не повышая содержание О окислением при т-ре  $> 540^\circ$  отравленного К в зоне декарбонизации (ЗД) в атмосфере, содержащей  $CO_2$  и СО и не содержащей  $O_2$ . При этом поддерживают парц. давление  $P_{CO_2}$  и  $P_{CO}$  (атм), чтобы удовлетворялось неравенство:  $10 \cdot \exp[-1,170 + 1730/(t + 460)] \geq P_{CO_2} / P_{CO} >$

$> -1/2 + 1/2 \sqrt{1 + 4(P_{CO_2} + P_{CO})/10 \cdot \exp[9,25 - 16170/(t + 460)]}$ , где  $t$  — т-ра в  $^\circ F$ . Эта атмосфера может содержать пар, а в ЗД может добавляться  $O_2$  и дополнительный горючий материал (М) в кол-вах и пропорциях, нужных для получения при сжигании М тепла, необходимого для р-ции окисления. Полученный в ЗД газ может возвращаться в ЗД в объемном отношении  $> 1$  по отношению к чистому объему газа, выходящего из ЗД. В. Шапкин

61555 П. Метод получения шариков [катализаторов и носителей] (Method of making balls) [Norton Grinding Wheel Co., Ltd]. Англ. пат. 712082, 14.07.54

Во вращающийся сосуд вводят гранулы диам.  $\sim 0,25$  см, являющиеся основой. Одновременно вводят металл, окисел металла, керамич. или стеклянный порошок или смесь таких порошков. Частицы слипаются при введении жидкости, которая впоследствии удаляется нагреванием. Шарик может быть пористым, полым и может содержать различный материал. Материал, образующий основание шариков, поступает в сосуд из бака при помощи вибрирующего питателя. Воду впрыскивают в сосуд струей воздуха. Дополнительно можно вводить в сосуд: Al, Sb, Be, Cd, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Sn, V, Zn, бронзу, латунь, окислы металлов и сплавы, глины, основное стекло, циркон и др. Пористые Ni-шарики диам. 1,27 см получают из ядер  $Al_2O_3$  и карбонила Ni (полом 100 меш), декстрина, камеда, крахмала и воды. После покрытия шарики вначале нагревают до  $300-700^\circ$ , затем в течение 3 час. в атмосфере  $H_2$  до  $1050^\circ$  и при  $700^\circ$  в атмосфере  $O_2$  для удаления угле-

рода.  $H_2$  может быть заменен He или  $N_2$ ; последний образует немного нитрида Ni. Кроме того, ядра могут быть первоначально выполнены из глиняного порошка и затем покрыты слоем соединений Ni. Пористые, полые из  $Al_2O_3$  шарики делают из сухого зерненого  $Al_2O_3$ , который первоначально покрывают жидкой смолой. Обжиг производится при  $1750^\circ$ . Никелевые шарики могут быть приготовлены из пудры Ni величиной 100 меш и при последующем спекании в  $H_2$  при  $1000^\circ$ . Fe-шарики получают подобным методом. Обжиг производят во вращательных обжигательных печах.

И. Залекер

61556 П. Процесс приготовления активированного угля. Льюис, Мецнер (Preparation of activated carbon. Lewis Warren K., Metzner Arthur B.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2725360, 29.11.55

При изготовлении активированного угля, пригодного для применения в качестве адсорбента газов, древесный уголь, напр. березовый, обрабатывают достаточным кол-вом паров S при  $500-600^\circ$  ( $500^\circ$ ) для образования твердого комплекса уголь-сера с содержанием 30—50 (40) вес.% S; этот комплекс нагревают в атмосфере водорода при  $800-900^\circ$  ( $875^\circ$ ) для снижения содержания S в угле до величины  $< 2$  вес.%, напр. до  $\sim 1,15$  вес.%; выход угля  $\geq 60\%$ .

М. Липец

61557 П. Способ получения активированного угля. Фейлер (Verfahren zur Herstellung von aktiver Kohle. Feiler Paul) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 934944, 10.11.55

Предложен способ получения активированного угля из влажных твердых топлив. Пример. В шахтную печь загружают 500 кг мелкозернистого сырого бурого угля (влажность 55%, выход смолы 5,5%) и через него пропускают перегретый водяной пар и горячие дымовые газы, очищенные от пыли и смол таким образом, что уголь находится в слабом движении. Через 45 мин. полукоксование заканчивается. Затем уголь нагревают в токе газа, богатого  $CO_2$  и  $H_2$ , в течение 30 мин. при  $770^\circ$ . Выход активированного угля 30 кг.

Б. Энглин

61558 П. Получение активированной глины. Мидзуно Сигэси, Кусаба Икуро, Ямада Масасэси. Японск. пат. 5318, 30.07.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 21, 17131 (англ.)]

Глину или колл. глину, содержащую главным образом  $Al_2(SiO_3)_3$ , обрабатывают к-той до достижения мол. отношения  $SiO_2:Al_2O_3 = 9:16$ , затем промывают, диспергируют в р-ре Al-соли и нейтрализуют  $NH_4OH$ . При такой обработке колл.  $Al(OH)_3$  агрегируется с глиной.

Г. Рабинович

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор М. М. Мельникова

61559. Исследование коррозии цинковых пластин в электролите сухих батарей. Часть 2. Влияние  $MnO_2$  на коррозию цинковых пластин сухих батарей. Ниномия, Сасаки (Ninomiya Kiyoshi, Sasaki Kumazo). Дэнки какаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 6, 325—328, E-69—E-70 (японск.; рез. англ.)

Измерены весовые потери (W) Zn-пластин в р-рах  $NH_4Cl + ZnCl_2$  в разное время взбалтывавшихся с порошками  $MnO_2$ . В другой серии опытов слой пасты

MnO<sub>2</sub> помещался на различном фиксированном расстоянии от корродирующей Zn-пластинки в том же электролите. W Zn-пластин возрастает по мере увеличения длительности встряхивания суспензии MnO<sub>2</sub> и зависят от способов получения MnO<sub>2</sub>, соотношения между объемом р-ра и поверхностью корродирующей пластин, причем  $\lg W = a + b \lg(V/\rho)$ . При насыщении электролита H<sub>2</sub> скорость коррозии заметно падает, окислители (воздух или MnO<sub>2</sub>) ускоряют коррозию Zn-пластин. Часть 1 см. РЖХим, 1955, 57259.

А. Шаталов

61560. О расширении сырьевой базы производства свинцовых аккумуляторов. Дасоян М. А., Ратнер А. Л., Вестн. электропром-сти, 1957, № 8, 44—50

Установлено, что дешевые марки свинца C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> более пригодны для аккумуляторов, чем дорогие марки C<sub>0</sub> и C<sub>1</sub>, так как первые более стойки в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а перенапряжение водорода практически одинаково на всех образцах. Установлена также возможность применения сурьмы марок Су<sub>2</sub> и Су<sub>3</sub>. Это объясняется совместным действием примесей Ag, S, Cu, As, Ca, которые способствуют образованию мелкокристаллич. структуры отливки и подавляют действие вредных примесей (Bi, Zn, Mg, Fe, Sn). М. Мельникова

61561. Электрохимическое исследование водных растворов минеральных соединений хлора. Лашесри (Études électrochimiques sur les solutions aqueuses de composés minéraux dérivés du chlore. Lacheisserie H. de), Bull. Soc. franç. électriciens, 1957, 7, № 80, 499—510 (франц.)

Описан метод исследования электрохим. и хим. процессов, протекающих при длительном электролизе водн. р-ров NaCl. Метод основан на одновременном применении хим. термодинамики, позволяющей установить теоретич. диаграммы равновесия, лаборатор. экспериментов, приводящих к установлению практич. диаграмм равновесия, и непосредственных измерений падений потенциала в промышленных электролизерах.

Из резюме автора

61562. Сжижение хлора посредством глубокого охлаждения. Нюрмбергер, Кубли (Chlorverflüssigung durch Tiefkühlung. Nürnberger K., Kubli H.), Allgem. Wärmetechnik, 1957, 8, № 4, 87—90 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 33134.

61563. Электролитическое производство перхлората натрия с применением анодов из двуокиси свинца. Шумахер, Стерн, Грехэм (Electrolytic production of sodium perchlorate using lead dioxide anodes. Schumacher Joseph C., Stern David R., Graham Paul R.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 3, pp. 151—155 (англ.)

Осадок PbO<sub>2</sub> наносился электрохимически на танталовую платинированную или никелированную проволоку. Полученные таким образом электроды обладали достаточной механич. прочностью и работали в течение 3000 час. В качестве катодов испытаны Ni, Cu, нержавеющая и углеродистая стали. Найдено, что при определенной D<sub>K</sub> ВТ<sub>K</sub> зависит от материала катода D<sub>K</sub> и примененных добавок. ВТ<sub>K</sub> (91,5%) получены при применении катодов из нержавеющей стали или Ni, D<sub>K</sub> = 7,25 а/дм<sup>2</sup>, D<sub>a</sub> = 15,5 а/дм<sup>2</sup>, начальной и конечной конц-ях NaClO<sub>3</sub> 500 и 50 г/л, т-ре электролита 25—40°, pH ≤ 6,9 и добавки 0,5 г/л NaF. Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> дает худшие результаты, так как образуется осадок на поверхности PbO<sub>2</sub>. В. Ельцов

61564. Электролитический способ получения закиси меди из латуни. Сампатх, Висванатхан, Удупа, Дей (Electrolytic preparation of cuprous oxide from brass. Sampath S., Viswanathan

R., Udupa H. V. K., Deu B. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1958, A17, № 1, 39—40 (англ.)

Электролит — 10—25%-ный р-р NaCl, содержащий по 0,3—1,5 г/л NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; т-ра 80°, D<sub>a</sub> = 5 а/дм<sup>2</sup>, скорость циркуляции электролита через катодное пространство электролизера 5 л/час. Аноды — латунные, стационарные или вращающиеся. Напряжение на ячейке 1,5—3,25 в. Чистота Cu<sub>2</sub>O, полученной в результате электролиза, отмытой и высушенной, составляет 94—96%. Исследовано влияние условий электролиза на состав получаемого продукта.

М. Мельникова

61565. Отделка покрытиями. Расширенный выбор. Гор, Мак-Интош (Plated finishes. The choice widens. Gore Robert T., MacIntosh Robert M.), Prod. Engng, 1957, 28, № 17, 81, 84 (англ.)

Рассматриваются свойства и применение электролитич. покрытий из ряда металлов и сплавов, наиболее распространенных в технике.

З. Соловьева

61566. Электролитическое осаждение дисперсных (порошкообразных) металлов. Грицан Д. Н., Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1957, 95, Тр. Хим. фак. и Н.-И. ин-та химии ХГУ, 18, 93—116

Изучено влияние конц-ии разряжающихся ионов, т-ры, конц-ии индифферентного электролита и других факторов на электроосаждение порошкообразных осадков. Установлено, что время электролиза, через которое на катоде появляется порошок, т, увеличивается при повышении т-ры и конц-ии осаждаемого металла в р-ре и уменьшается при введении в р-р индифферентного электролита. При небольшой D<sub>K</sub>, когда образуются плотные осадки металла, катодный потенциал практически не меняется во времени, а при больших D<sub>K</sub> катодный потенциал некоторое время, до начала образования рыхлого осадка, не меняется, а через т сек. после включения тока потенциал катода скачкообразно смещается в отрицательную область и, пройдя через максимум, величина которого зависит от D<sub>K</sub> уменьшается. При увеличении D<sub>K</sub> максимум катодного потенциала увеличивается, а время т уменьшается. Повышение потенциала объясняется обеднением прикатодного слоя разряжающимися ионами и появлением концентрационной поляризации, а снижение — увеличением величины активной поверхности катода вследствие осаждения металла в рыхлой дисперсной форме и улучшением условий подачи. Совпадение начала выделения рыхлого осадка металла и скачка потенциала катода подтверждает решающее значение обеднения прикатодного слоя при образовании порошкообразного металла при высоких D<sub>K</sub>. Обсуждается роль поверхностно-активных добавок при образовании порошкообразных осадков.

З. Соловьева

61567. Напряжение на ванне с корзинчатым электродом. Мукаи, Садзи (Mukai Masao, Saji Takashi), Киндзюку хэмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1958, 9, № 1, 4, 14—18 (японск.; рез. англ.)

Корзинчатый электрод (анод или катод) представляет собой цилиндрич. корзинку (диам. 64 мм, высота 40 мм) из проволоки, заполненную кусками металла. Приведены результаты исследования работы ванны с таким электродом. Установлено, что высокий потенциал электрода обусловлен концентрационной поляризацией, контактным сопротивлением и неравномерным распределением плотности тока. Эти факторы рассмотрены с точки зрения электрохимии и электротехники.

Из резюме авторов

61568. Внутрикислечные соединения. Фишлок (Chelating agents. Fishlock D. J.), Metal Ind., 1958, 92, № 14, 271—273 (англ.)

Описан  
к-ты и е

61569.

Вига

zunder

Niet

11, №

Исслед

удаление

влияние

работыв

61570.

ралийн

Neutra

fläche.

61571.

тунс

whis

10, №

Рассм

сложны

нием ул

61572.

(Beize

Мах)

№ 1,

Приве

ления

ния и

рознон

61573.

верхи

remov

К.),

mot.

Мо т

став пе

0,85; оп

85—80°

сти Мо

промы

тонкий

става

10, при

ния ос

61574.

элект

meta

1957,

Обзо

61575.

натр

техн

Иссл

Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O

пригот

Опред

симость

оптим

0,2 а/д

ремеш

61576.

Ба

(япо

Обзо

рован

61577.

ных

strat

Lin



Описано применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее натриевых солей в гальванотехнике.

М. Мельникова

61569. Удаление окислов при помощи пламени. Виганд, Нит, Зиппелль (Die Technik des Entzunders durch Flammstrahlen. Wiegand H., Nieth F., Sippell K. W.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 4, 109—114 (нем.)

Исследовано влияние режима работы на процесс удаления окислов. Установлено, что наибольшее влияние оказывает градиент температуры в верхнем слое обрабатываемой поверхности.

М. Мельникова

61570. Электролитическое обезжиривание в нейтральных растворах. Детнер (Die elektrolitische Neutral-Entfettung. Dettner H. W.), Metalloberfläche, 1956, 10, № 9, 282—283 (нем.)

61571. Очистка сложных деталей. Силман, Энтуисел (Cleaning intricate parts. Silman H., Entwistle J. E.), Electroplating and Metal Finish., 1957, 10, № 5, 149—150 (англ.)

Рассматриваются эффективные способы очистки сложных металлических деталей, в основном, с применением ультразвука.

З. Соловьева

61572. Травление меди и латуни. Штрашиль (Beizen von Kupfer und Messing. Straschill Max), Metallwaren-Ind. und Galvanotechnik, 1958, 49, № 4, 20—23 (нем.)

Приводятся составы ванн декапирования и травления меди и латуни, в том числе блестящего травления и травления в растворах  $\text{CrO}_3$ , увеличивающих коррозионную стойкость изделий.

Л. Хилькевич

61573. Новый метод удаления окисной пленки с поверхности молибдена. Пеллоу (A new process for removing oxide from molybdenum. Pellow John K.), Metal Finish. J., 1958, 4, № 39, 101—102; Automot. Inds., 1957, 117, № 11, 53, 130, 132 (англ.)

Мо травится последовательно в двух ваннах. Состав первой ванны (в вес. %):  $\text{NaOH}$  10,  $\text{KMnO}_4$  5,  $\text{H}_2\text{O}$  85; оптимальное отношение  $\text{NaOH}/\text{KMnO}_4 \geq 2$ , температура 65—80°, время 5—10 мин. В этой ванне на поверхности мо образуются высшие окислы мо, удаляемые промывкой струей  $\text{H}_2\text{O}$ . На поверхности мо остается тонкий черный слой окислов, удаляемый в р-ре состава (в вес. %):  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15,  $\text{HCl}$  15,  $\text{H}_2\text{O}$  70,  $\text{CrO}_3$  6—10, при комнатной температуре в течение 5—10 мин. травления основного металла (мо) не происходит.

М. Мельникова

61574. Приготовление металлографических шлифов электрохимическим путем. Фучс (Az elektrolitos metallográfiai próbaelőkészítés. Fuchs Erik), Gép, 1957, 9, № 6, 223—228 (венг.)

Обзор. Библ. 21 назв.

М. Мельникова

61575. Об анодном растворении меди в пирофосфате натрия. Тихомиров М. Н., Тр. Горьковск. политех. ин-та, 1957, 13, № 5, 62—65

Исследовалось анодное растворение меди в растворах  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  с целью нахождения оптимального режима приготовления медно-пирофосфатного электролита. Определены потенциал анода, ВТ и pH ванны в зависимости от  $D_{\text{H}}$  и конц-ии свободного  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Найдена оптимальная  $D_{\text{H}}$  в насыщ. р-ре  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  при 25° 0,2 а/дм<sup>2</sup> (без перемешивания) и 0,5—0,1 а/дм<sup>2</sup> (с перемешиванием).

Ф. Файзуллин

61576. Современные методы получения алюмината. Баба, Киндзоку, Metals, 1957, 27, № 9, 701—704 (японск.)

Обзор. Рассматриваются различные способы анодирования алюминия. Библ. 10 назв.

М. Гусев

61577. Методы контроля и испытаний анодных окисных слоев. Бресчани (Controllo e valutazione dello strato di ossido ottenuto per via anodica. Bresciani Lino), Elettrofizzazione, 1958, № 3, 86—88 (итал.)

Описаны методы определения толщины анодных пленок (весовой, хим.) и исследования их свойств: коррозионной стойкости, смачиваемости, пористости, тепло- и светостойкости.

М. Мельникова

61578. Электрохимическая маркировка металлов. Ботосан (Electrochemical marking of metals ... solves trademark and identification problems. Botosan Ralph A.), Tool Engr., 1958, 40, № 3, 104—106 (англ.)

Описаны три основных метода маркировки: электроосаждение слоя металла, отличающегося по цвету от маркируемого изделия; электролитич. травление участка поверхности маркируемого изделия; нанесение стабильной окисной пленки, выделяющейся на поверхности изделия. Указаны режимы маркировки и области их применения.

М. Мельникова

61579. О поведении некоторых конструкционных материалов при нанесении гальванических покрытий. I, II. Хефеле (Über das Verhalten einiger Konstruktionswerkstoffe beim Galvanisieren. I, II. Hefele H.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 11, 368—370; 12, № 2, 49—53 (нем.)

I. Приведены причины, вызывающие ряд дефектов при блестящем серебрении и хромировании (по подслою блестящего Ni) деталей, изготовленных из листового латуни, а именно: наличие β-кристаллов и шарообразных включений Pb в основной α-структуре латуни, которые появляются при содержании Cu, равном 61—63,5% и Pb  $\geq 0,1\%$ .

II. Описан ряд дефектов, обнаруживаемых при хромировании и электрополировке деталей, изготовленных из цементируемых и закаленных сталей. Установлено, что причиной их является наличие волосных трещин на поверхности деталей и распад структуры закаленной стали вследствие отпуска, вызванного неправильной термообработкой при закалке и, в особенности, разогревом при шлифовке. Указываются пути устранения рассматриваемых дефектов.

Я. Матлис

61580. Исследование выходов по току в электролитах для платинирования. Ава, Ямамото (Awa Nobuteru, Yamamoto Yoichi), Нихон дайгаку котаку канкюсё ихо, J. Res. Inst. Technol., Nihon Univ., 1957, № 16, 267—271 (японск.; рез. англ.)

Исследовались величины ВТ<sub>к</sub> в 8 фосфатных электролитах для платинирования, содержащих 21,13; 34,33 и 68,96 г/л  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Время электролиза — 1 мин. Установлено, что ВТ<sub>к</sub> возрастают с уменьшением pH р-ра и увеличением площади анода ВТ<sub>к</sub> в р-ре, содержащем  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , составлял 40—70%; а в р-рах, содержащих  $\text{KNO}_3$  +  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  +  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ~ 15%; при температуре 70 ± 3° и площади анода 0,05 дм<sup>2</sup>. В процессе электролиза на аноде появляется пленка, меняющая свой цвет от светло-коричневого до черного. ВТ<sub>к</sub> резко уменьшается при приобретении пленкой черного цвета.

Из резюме авторов

61581. Изучение процесса блестящего меднения из цианистой ванны. 3. Микроструктура осадков из цианистой ванны. Накамура (Nakamura Michio), Киндзоку хэмэн, гидзюку, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 7, 231—235 (японск.; рез. англ.)

В случае отсутствия в электролите блескообразователей кристаллы осадка в основном были ориентированы перпендикулярно основе и ленточная структура не появлялась даже при реверсии тока, наложении постоянного тока или при периодич. прерывании процесса. При наличии блескообразователей осадки имели ленточную структуру, которая становилась более четкой при каждом из выше названных процессов, увеличении конц-ии блескообразователей, свободного цианида, солей К и D<sub>к</sub>. Но не всегда добавки блескообразователей приводят к образованию ленточной

структуры, и при наличии всех вышеуказанных условий кристаллы осадка могут быть ориентированы перпендикулярно к основе. Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 50934.

Из резюме автора 61582. Изучение изменений металлической поверхности, вызванных электролизом в растворах солей металлов. Сообщение 10. Значение регулировки напряжения на ваннах для меднения. Ава, Ямамото (Awa Nobuteru, Yamamoto Yoichi), Нихон дайгаку когаку канкюсё ихо, J. Res. Inst. Technol., Nihon Univ., 1956, № 14, 172—181 (японск.; рез. англ.)

В результате изучения работы ванн для цианистого и кислого меднения установлено, что регулировка напряжения (Н) на ванне является одним из основных факторов, определяющих качество покрытия. Наиболее равномерные покрытия получаются при Н, близком к Н разложения электролита. ВТ<sub>а</sub> наибольшее при Н более низком, чем Н разложения. ВТ<sub>к</sub> сравнительно велик и не зависит от Н. Отмечена разница в зависимости равномерности покрытия от Н, а также равномерности покрытия и ВТ от т-ры электролита при работе в кислых и цианистых ваннах. Сообщение 9 см. этот же журнал 1955, 11, 52—62. Из резюме авторов 61583. Изучение пленки на медных анодах в цианистых электролитах для меднения. Ава (Awa Nobuteru), Киндзюку хэмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1958, 9, № 1, 2—5 (японск.; рез. англ.)

Цвет пленки на Cu-анодах при увеличении напряжения на ванне изменяется от красновато-коричневого или коричневого к черному и от черного к синему или зеленому. С помощью рентгеноструктурных исследований показано, что пленка красновато-коричневого или коричневого цветов содержит небольшие кол-ва Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, черного цвета CuO и синего или зеленого цветов CuCN. В каждом случае пленка образовывалась при напряжении на ванне >2,5 в. В начале процесса осаждения сравнительно большое кол-во пленки образовывалось со скоростью 0,1 г/дм<sup>2</sup>/час. В течение 2 час. не наблюдалось значительного увеличения веса пленки. Во всех опытах объем электролита был 1,5 л; поверхность электрода 0,2—2 дм<sup>2</sup>. Из резюме автора 61584. Электролитическое разделение индия и таллия. Кангро, Вейнгертнер (Die elektrolytische Trennung von Indium und Thallium. Kangro W., Weingärtner Fr.), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1958, 11, № 2, 70—72 (нем.)

Процесс электролитич. разделения In и Tl осуществляется из сернокислых р-ров. Несмотря на близость катодных потенциалов In и Tl, разделение их возможно вследствие различной способности к окислению ионов Tl и In. Процесс осуществляется в три ступени. Электролиз р-ра In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> проводится при интенсивном перемешивании, способствующем окислению In<sup>+</sup> на аноде до In<sup>3+</sup>. При этом осаждаются 80—90% имеющегося в р-ре Tl, чистота которого составляет 99,94%. Оставшийся р-р, обедненный Tl, подвергается электролизу вторично, причем осаждающийся Tl содержит ~10% In; этот продукт является промежуточным и вновь возвращается в первичный электролиз. Затем электролиз проводится в оставшемся р-ре In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> без перемешивания с разделенным катодным и анодным пространствами и желателно в отсутствие O<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>) и при повышенной т-ре. Чистота осаждающегося при этом In соответствует 99,97%. З. Соловьева

61585. Применение амальгамного метода к извлечению таллия из пылей Чимкентского свинцового завода. (В порядке обсуждения). Козловский М. Т., Заботин П. И., Илющенко В. М., Бухман С. П., Носек М. В., Сергиенко В. Я., Малкин Я. З., Цветн. металлы, 1958, № 1, 30—41

При обжиге агломерационной пыли наряду с выгоранием сульфидной серы удаляется значительная часть Tl, поэтому пыль без обжига направлялась на выщелачивание горячей водой. Четырехкратное выщелачивание обеспечивало извлечение Tl из пыли в р-р до 80—90%. Р-р, содержащий Tl, пропускался через цементационную установку с амальгамой цинка; при этом из р-ра извлекалось 98—99% Tl. Полученная амальгама подвергалась затем анодному разложению, при котором происходило разделение металлов, находящихся в амальгаме. Электролиз проводился с контролем анодного потенциала при D<sub>а</sub> = 100—50 а/м<sup>2</sup> при последующем постепенном снижении по мере извлечения выделяемого металла. Опыты, проведенные на укрупненной установке, показали, что по предложенной схеме можно получать Tl в виде чистого металла с выходом >65%. Безвозвратные и неучтенные потери Tl ≤ 5%. Л. Хилькевич

61586. Регенерация и переработка отработанного электролита, полученного при электролизе щелочесульфидных растворов сурьмы. Агладзе Р. И., Гапридашвили В. И., Мзарелишвили Н. В., Тр. Ин-та металла и горн. дела. АН ГрузССР, 1957, 8, 127—134

При использовании Ba(OH)<sub>2</sub> в качестве регенерирующего реагента достигается регенерация 85—90% электролита (т-ра 100° в течение 1 часа при интенсивном перемешивании). Введением в отработанный электролит цианурского пиролизата достигается полное (100%) превращение Na<sub>2</sub>S в NaOH (т-ра 90—100° в течение 2 час. при интенсивном перемешивании). Аналогично пиролизиту действует перманганат (т-ра 14—15° при интенсивном перемешивании). Карбонизацией р-ров, оставшихся после отделения s-содержащего осадка, получается бикарбонат и гипосульфит Na, а Sb выделяется в виде сульфида. Для полного выделения Sb необходимо через р-р пропускать CO<sub>2</sub> в большем кол-ве, чем это требуется стехиометрически. Из резюме авторов

61587. Производство цинка и кадмия в Австралии. Малликарджуна (Australian zinc and cadmium industry. Mallikarjunan R.), Bull. Cent. Electrochem. Res. Inst., 1954, 1, № 4, 22—26 (англ.)

61588. Блестящее никелирование. 2. Детали процесса. Фишлок (Bright nickel plating. 2. Process details. Fishlock D. J.), Prod. Finish., 1958, 11, № 2, 80—94 (англ.)

Описана предварительная обработка деталей: полировка, обезжиривание, травление. Приведены фотографии и описания автоматич. и полуавтоматич. установок для блестящего никелирования. Библи. 27 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 50940.

М. Мельникова  
61589. Выделение газов в процессе производства никеля. Сообщение 3. Выделение H<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>; диффузия CO. Оцуки (Ohtsuki Tarō), Нихон киндзюку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 9, 525—528 (японск.; рез. англ.)

В ранней стадии нагрева ванны в процессе электролитич. произ-ва Ni процент выделяющегося H<sub>2</sub> больше, чем CO; со временем, однако, преобладающее значение в составе выделяющихся газов приобретает CO. С ростом т-ры возрастает соотношение CO/CO<sub>2</sub>. Коэф. диффузии CO в Ni при 890—970°, по данным измерений, выражается ф-лой: D = 3 · 10<sup>5</sup> exp. (-76 000/RT) см<sup>2</sup>/сек<sup>-1</sup>. Выделение CO из Ni обусловлено диффузией кислорода в Ni. Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 50943.

Из резюме автора  
61590. К вопросу получения качественных покрытий при электроосаждении марганца. Вилньцель Г., Шкляринские Д., Mokslo darbai Vilniaus Univ.



Matem., fiz. i' chem. moksly ser. Уч. зап. Вильнюсск. ун-та. Сер. матем., физ. и хим. н., 1957, 7, 133—137 (рез. лит.).

Состав католита (в г/л):  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  250,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  100; анолит — р-р  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  100 г/л.  $D_k = 3-30$  а/дм<sup>2</sup>, т-ра 0,5—20°, pH 3,9; катод — Cu-пластины, ВТк = 30—42%. ВТк уменьшается с увеличением т-ры и уменьшением конц-ии  $\text{Mn}^{2+}$  и увеличивается с ростом  $D_k$  и pH. Добавка глицерина (40—50 г/л) улучшает качество Mn-покрытий; а сточного клея (10—15 г/л) — ухудшает. М. Мельникова 61591. Изучение процесса электроосаждения хрома (2-е сообщение). Об однородности и толщине покрытий. Ава, Фусида (Awa Nobuteru, Fushida Osamu), Нихон киндзюку гаккайси, Nippon kinzoku gakkai-si, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 11, 625—628 (японск.; рез. англ.).

Величины твердости и толщин Cr-покрытий по краям, в середине и в центре катода различны. Микротвердость соответственно равна 1067, 1007 и 964 кг/мм<sup>2</sup> после осаждения Cr в течение 6 час. В случае осаждения Cr на шлифованную и полированную поверхность (чистота поверхности  $\pm 0,001$  мм) получались однородные покрытия с одинаковой твердостью на всех участках поверхности:  $1200 \pm 5$  кг/мм<sup>2</sup>. 1-сообщение см. РЖХим, 1958, 40301.

Из резюме авторов 61592. Новый завод для твердого хромирования в Японии. — (New Japanese hard chromium plant.), Metal Finish., 1958, 56, № 2, 55—57 (англ.).

Описаны планировка цехов и размещение вспомогательного и основного оборудования. Ванна хромирования вмещает 83 250 л р-ра — она выполнена из нержавеющей стали и футерована поливинилхлоридом изнутри и цементом снаружи. Описано хромирование стальных цилиндров, длиной 3 м и диам. 3 м. М. Мельникова

61593. Холодная ковка снижает напряжения в покрытых деталях. Сейфи (Peening cuts stresses in plated parts. Safee Wesley W.), Prod. Engng, 1957, 29, № 23, 92—93 (англ.).

Рассматривается влияние напряжений электролитич. покрытий на прочность и усталостные свойства покрываемых деталей. Обсуждается благоприятное влияние холоднойковки деталей на снятие напряжений и повышение прочности стальных деталей, особенно в случае Cr-покрытий. З. Соловьева

61594. Защита поверхности стали металлическими оловянными покрытиями. II. Гальванические покрытия. Кальперс (Oberflächenschutz von Stahl durch metallische Zinnüberzüge. II. Galvanische Überzüge. Kalpers H.), Ind.-Rundschau, 1957, 12, № 11, 34—36 (нем.).

Описаны применяющиеся в настоящее время способы электролитич. лужения стали, указаны составы электролитов, режимы работы, достоинства и недостатки каждого из методов. Р-ры, содержащие  $\text{SnCl}_2$ , NaF и органич. добавки, отличаются тем, что позволяют применять  $D_k$  до 60 а/дм<sup>2</sup> и дают высокий ВТк. Приведены сравнительные данные по свойствам покрытий, получаемых горячим и гальванич. лужением. М. Кристалл

61595. Электролитическое рафинирование висмута. Коутник, Шолле (Elektrochemická rafinace vizmutu. Koutník Vilém, Scholle Stanislav), Chem. průmysl, 1957, 7, № 12, 633—637 (чешск.; рез. русск., англ.).

Исследованы условия электролитич. получения чистого Bi из сплавов, содержащих 90—95% Bi и 5—10% Pb без других примесей. Такие сплавы получают обработкой богатых Bi отходов рафинирования Pb кальцево-магнелиевым методом. Установлено, что путем

электролиза подобных сплавов в водн. электролите состава (в г/л):  $\text{BiCl}_3$  106, HCl 50, NaCl 100, резорцин 0,1 с добавкой 20 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно получить продукт с содержанием 0,01% Pb и меньше (в случае содержания Pb в аноде  $\leq 3\%$ ). Оптимальное  $D_k = 2$  а/дм<sup>2</sup>, напряжение 0,2 в. Добавка серы в анод позволяет получать удовлетворительные результаты при более высоком ( $> 5\%$ ) содержании Pb в аноде. Полученный продукт соответствует требованиям фармакопoeи. Расход энергии составляет  $\sim 80$  квт-ч/т Bi. В. Левинсон

61596. Электролитическое покрытие из пиррофосфатных ванн. 2. Электроосаждение сплавов. Рама-Чар (Electroplating from the pyrophosphate bath. 2. Electrodeposition of alloys. Rama Char T. L.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, 10, № 12, 391—392, 408 (англ.).

Обзор работ автора по электроосаждению сплавов из пиррофосфатных ванн. Рассматриваются оптимальные условия электроосаждения сплавов Sn-Zn, Sn-Ni, Sn-Pb, Sn-Cu, Cu-Zn, Cu-Ni, влияние различных факторов на процесс электроосаждения, приводятся характеристики структуры осадков, твердости, катодного и анодного поведения. Отмечается возможность осаждения сплава с такими металлами, как Mo, W. Библ. 15 назв. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 50938.

З. Соловьева 61597. Электрохимическое получение сплавов никеля с молибденом или вольфрамом из водных аммиачных электролитов. Францевич-Заблудовская Т. Ф., Заяц А. И., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 2, 234—240

Электролит — водн. р-р состава (в г/л): NaCl 3; Ni 17,55—5,85; Mo 16—3,2; 25%-ный р-р  $\text{NH}_4\text{OH}$  200 мл/л. Ni и Mo вводились в р-р в виде  $\text{NiSO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . pH р-ра 10,6—10,8; т-ра 30 и 40°;  $D_k = 10-200$  ма/см<sup>2</sup>.

С уменьшением конц-ии Mo в р-ре и увеличением  $D_k$  уменьшается содержание Mo в сплаве (с 28,8 до 11,2 вес.%). Одновременно возрастает ВТк с 3,6 до 54,5%. Максим. ВТк при  $D_k = 50-100$  ма/см<sup>2</sup>, при  $D_k = 150-200$  ма/см<sup>2</sup> имеет место сильное дендритообразование. С увеличением конц-ии  $\text{NH}_4\text{OH}$  в р-ре содержание Mo в сплаве и ВТк уменьшаются. Для осаждения сплавов W-Ni применялся электролит состава (в г/л):  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2,5;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  10; 25%-ный р-р  $\text{NH}_4\text{OH}$  180 мл; Ni 2,9—27; W 18,7—87; Ni вводился в виде  $\text{NiSO}_4$ ; W — в виде конц. р-ра  $\text{WO}_3$  в  $\text{NH}_4\text{OH}$ . pH р-ра 9,8—10,2; т-ра 27 и 42°;  $D_k = 10-200$  ма/см<sup>2</sup>. Содержание W в сплаве изменялось от 5 до 21,7 вес.% в зависимости от состава электролита и условий электролиза. ВТк = 0,2—55%. Исследовано влияние т-ры;  $D_k$  и состава электролита на состав сплава и ВТк. М. Мельникова

61598. Новая химическая и электрохимическая технология в производстве электровакуумных изделий. Винк М. В., Радиотехн. произ-во, 1957, № 8, 8—16

I. Описан процесс блестящего серебрения из электролита состава (в г/л): Ag 24, KCN своб 10,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  30 с применением реверсивного тока,  $D_k = 0,6-3,0$  а/дм<sup>2</sup>. II. Определение веса Au-покрытия производится непосредственно в ванне с помощью торсионных весов на 1000 мг. Приведена схема и описание прибора. III. Разработан метод изготовления сеточного полотна из Ni, Cu, Ag, Au, W-Ni, W-Co, Mo-Ni, Mo-Co электролитич. способом при помощи гальванопластики. IV. Приведены условия осаждения сплавов W, Mo и их сплавов с Ni и Co. Сплав 50% Mo + 50% Ni осаждается из электролита состава (в г/л):  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  4,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  60,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  100, pH 5,5—7,2, т-ра 20—25°,  $D_k = 2-4$  а/дм<sup>2</sup>, а анод — Mo. Сплав 50% Mo + 50% Co осаждается из электролита состава (в г/л):  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  4,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  60,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  100,  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 9,0—9,3,  $D_k = 3-4$  а/дм<sup>2</sup>. Сплав Ni + 25% W

осаждается из электролита состава (в г/л):  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  50,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  144,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  200,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  50,  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 8,5–9,0, т-ра  $90^\circ$ ,  $D_k = 2-3 \text{ а/дм}^2$ ,  $D_a = 2-6 \text{ а/дм}^2$ . Для получения сплава Co + 30% W применяют электролит состава (в г/л):  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  45,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  120,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  400,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  50,  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 8,5–9,0,  $D_k = 1-5 \text{ а/дм}^2$ , т-ра  $\geq 90^\circ$ . В. Приведены режим и состав р-ра для черного хромирования.

Б. Темкина  
61599. Методы исследования гальванических покрытий. Йосида, Мория, Исэи (Yoshida T., Moriya K., Ishii K.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 12, 631–639 (японск.)

Обзор методов исследования толщины, пористости, блеска, сцепляемости, твердости, термо- и износостойкости, коррозионной стойкости, внутренних напряжений и кристаллич. структуры покрытий. Библ. 86 назв.

М. Гусев  
61600. Испытательные ячейки для изучения гальванотехнических устройств. Сквижинский, Хатли (Some testing cells for the study of electroplating devices. Skwirzynski J. K., Huttly M.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 11, 650–656 (англ.)

Испытательные ячейки для изучения распределения  $D_k$  должны удовлетворять следующим условиям: а) простота конструирования; б) возможность построения больших и малых моделей; в) линейное изменение  $D_k$  по длине электрода; г) отсутствие участков с бесконечно большой  $D_k$ . Методом конформных преобразований рассчитано первичное распределение  $D_k$  в ячейках трех типов: 1) трапециевидальная с наклоном одной боковой стенки к основанию под углом  $45^\circ$ , а другой  $90^\circ$  и с расположением электродов вдоль параллельных сторон трапеции; 2) то же, но с электродами вдоль наклонной и вертикальной сторон трапеции; 3) треугольная в виде равнобедренного прямоугольного треугольника, где катод расположен вдоль гипотенузы, а анод занимает часть одного из катетов (в пределе анод линейный в прямоугольной вершине треугольника). Показано расчетом, а для одного варианта и экспериментально при малой поляризуемости электродов (Cu в р-ре  $\text{CuSO}_4$ ), что во всех трех типах ячеек на участке катода, равном примерно  $2/3$  его длины, первичная  $D_k$  изменяется линейно.

В. Машовец  
61601. Контроль гальванических ванн с помощью ячейки Хуллы. Рибольди (Controllo dei bagni galvanici con la cella di Hull. Riboldi Gianfranco), Galvanotecnica, 1958, 9, № 2, 39–45 (итал.)

61602. Прибор для определения напряжений в электролитических покрытиях. Фрумер Л. А., Чистов Н. М., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 244–245

Прибор (П) для определения напряжений в электролитических покрытиях основан на измерении деформации гибкого катода (К), представляющего собой сменную спираль, навязанную из полосовой стали, латуни или Cu толщиной 0,2–0,5 мм. Верхний конец К закрепляется неподвижно на плексигласовом основании П, нижний — надет на изолированную колодочку, сидящую на металлической вертикальной оси, проходящей через основание П и связанной через пару шестерен со стрелкой, перемещающейся по шкале, разделенной на градусы. Среднее напряжение в покрытии в процессе электролиза определяется по ф-ле:  $\sigma_{\text{ср}} = (E_k^2 p / 1080 \text{ chg}) (D/d) (1 + E_n Cl / E_k t)$ , где  $E_n$  и  $E_k$  — соответственно модули нормальной упругости покрытия и материала К,  $k$  — толщина К,  $s$  — наружный диаметр К,  $h$  — высота покрытой части К,  $p$  — шаг спирали,  $g$  — передаточное число шестерен,  $D$  — угловое отклонение стрелки,  $d$  — толщина покрытия. Приведены

графики изменения напряжений в Cr-покрытиях при т-ре электролиза  $90^\circ$ , полученные с описанным П.

Л. Фрумер  
61603. Прибор для оценки блеска поверхности. Сообщение о новом приборе. Беннингхофф (Glanzmessung bei Oberflächen. Bericht über den neuen Glanzmesser nach Krusenstjern-Schlegel. Benninghoff Hanns), Metallwaren — Ind. und Galvanotechn., 1957, 48, № 3, 125–128 (нем.)

Степень блеска поверхности определяется соотношением между отраженными, рассеянными и поглощенными лучами при освещении поверхности. Предложен блескомер, представляющий собой полую призму с основанием в виде равнобедренного прямоугольного треугольника. Призма ставится на стенку, образующую гипотенузу, и в спец. прорезанный в этой стенке паз вставляется плоский образец, блеск поверхности которого оценивается. В обеих стенках, образующих катеты, вставлены матовые стекла, на которых написаны цифры 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 и 9. При зеркальном блеске образца (миним. рассеянии) изображение цифр на стекле одной (освещаемой) извне) стенки отражается на матовом стекле другой стенки. При этом за счет первоначально предусмотренного (при их написании на стекле) смещения соответствующих цифр друг относительно друга на втором (просматриваемом извне) матовом стекле можно видеть два ряда цифр, расположенных рядом. При уменьшении блеска, т. е. возрастании рассеяния лучей поверхностью образца происходит смещение отраженных лучей тем в большей степени, чем длиннее их путь от отражающей поверхности до второго матового (воспринимающего изображение) стекла. Поэтому во втором ряду цифр изображения цифр будут расплываться: чем меньше гладкость (отражательная способность) образца, тем меньше цифр отражается на втором матовом стекле.

А. Шрейдер  
61604. Новый электронный прибор для контроля поверхности. Холткэмп (That new electronic surface control unit. Holtkamp Calvin J.), Finish, 1956, 13, № 12, 17–19, 98 (англ.)

61605. Электрические методы нанесения металлопокрытий. Шохв И. С., Машиностроитель, 1958, № 1, 23–24

Описано нанесение гальванич. покрытий методом электронатирования, где катодом служит покрываемая деталь и электролит смачивает спец. щетку, которой водят по поверхности покрываемого изделия. Отмечается, что при этом достигается интенсификация процесса.

М. Мельникова  
61606. Из дневника гальванотехника. Толстые гальванические покрытия. Браун (Dal diario di un galvanotecnico. Depositi galvanici a spessore. Braun Bruno), Galvanotecnica, 1956, 7, № 7, 185–186; № 8, 213–216; № 9, 241–244 (итал.)

Дана характеристика причин брака гальванич. покрытий и приведены практич. указания для обеспечения хорошего качества покрытия. Рассмотрены вопросы конструкций гальванич. ванн, связанные с циркуляцией электролита, гумированием и др. Описана конструкция ванны автора, отличающаяся интенсивной циркуляцией электролита. Дана характеристика преобразователей тока и полупроводниковых выпрямителей. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 54557.

Я. Лаппи  
61607. Современные барабанные аппараты. Дрезер (Moderne Trommelapparate. Dreher M.), Metalloberfläche, 1958, 12, № 3, 90–91 (нем.)

Описаны миниатюрные установки с барабанами до 1 л каждый, расположенными в 2–3 яруса по обе стороны станины, имеющими общий привод и предназначенными для полировки и голтовки мельчайших



прецизионных точечных и штампованных деталей (детали фотоаппаратов или часов). Производственная площадь такой установки  $\leq 0,3 \text{ м}^2$ . Н. Короленко 61608. Автоматы для гальванических покрытий и их транспортирующие устройства. П. Гебауэр (Galvanisier — Automaten und ihre Transportsysteme. H. Gebauer K.), Metalloberfläche, 1956, 10, № 6, 177—180 (нем.)

Описаны транспортирующие устройства кольцевых и овальных автоматов. Сообщение I см. РЖМаш, 1957, 13886. М. Мельникова 61609. Автоматический контроль в гальваностегии. Катбертсон, Партон (Automatic control in plating. Cuthbertson J. W., Parton J. E.), Electroplating and Metal Finish., 1957, 10, № 5, 150—151 (англ.)

Описаны различные типы и схемы контроля и автоматич. регулирования т-ры, pH и уровня электролита, D и напряжения на ванне. З. Соловьева 61610. Снабжение электролизеров энергией. Рейнхард (Die Stromversorgung von Elektrolysen. Reinhardt G.), Dechema Monogr., 1956, 28, № 363—391, 42—53 (нем.)

Описываются применяемые в настоящее время типы преобразователей переменного тока: контактные (механич.), ртутные и полупроводниковые выпрямители и приводится сравнительная оценка их экономичности и области применения. Л. Хилькевич 61611. Нагревание электролитическим способом. 4. Мин Хисао, Сато Тосикодзу, Кикай-но кэн-кю, Sci. Mach., 1957, 9, № 11, 1293—1297 (японск.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 43928. М. Мельникова 61612. Электрохимический завод в Сен-Обане (Нижние Альпы). Севен (L'usine électrochimique de Saint-Auban (Basses-Alpes). Sevin R.), J. four élect. et inds électrochim., 1957, № 3, 91—94, № 4, 129—131 (франц.)

I. Дана технич. характеристика и приведены фотографии трехфазного трансформатора на 30 000 кВА, служащего для питания электропечи для произ-ва  $\text{CaC}_2$ , а также описан ацетиленовый генератор канадской конструкции производительностью 4—5 т/час  $\text{CaC}_2$ , работающий по принципу «сухой извести».

II. Описано получение глинозема по методу Байера. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 33166. Я. Матлис 61613 Д. Электролиз доменных шлаков. Чечулин В. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральский политех. ин-т, Свердловск, 1958

61614 Д. Диффузия в расплавленных шлаках. Воронцов Е. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральский политех. ин-т, Свердловск, 1958

61615 П. Герметизированный щелочной аккумулятор и способ его изготовления. Линдстрём (Hermetiskt slutet ackumulatorcell med alkalisk elektrolyt jämte sätt vid dess tillverkning. Lindström K. G. H.) [Svenska Ackumulator AB Jungner]. Шведск. пат. 157796, 12.02.57

В герметизированном щел. аккумуляторе пространство между электродами (Э) заполнено пропитанной электролитом массой, содержащей гранулированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Положительный Э содержит LiOH в кол-ве 0,01—5,0% от веса активного материала, являющийся противоядием отравляющего этот Э алюмината. Э изготовлены из пластин, полученных спеканием. Противоядие вводят путем пропитки положительных Э в р-ре LiOH до установки в аккумулятор или к электролиту добавляя LiOH, который далее впитывается положительным Э. См. также РЖХим, 1958, 29503. К. Герцфельд

61616 П. Биполярный электролизер. Де-Нора (Elettrolizzatore bipolare. De Nora Oronzio) [Oronzio De Nora]. Швейц. пат. 318808, 15.03.57

Патентуется биполярный электролизер, характеризующийся тем, что анодное и катодное пространство каждой ячейки разделены промежуточным пространством, ограниченным двумя диафрагмами, пропускающими электролит, и снабженным устройством для отвода в атмосферу газов, проникающих через диафрагму. Каждая ячейка состоит из рамы, основных и вспомогательных электродов, прикрепляемых к основному с помощью анкеров. Между электродами и рамами устанавливаются изолирующие прокладки. Водород и кислород, выделяющиеся на электродах, направляются через газоотводящие трубки в газовые коллекторы, где газы отделяются от электролита под влиянием силы тяжести, а электролит, пройдя холодильник, возвращается обратно в нижнюю часть электролизера. Газы из коллекторов поступают в горизонтальную емкость, частично заполненную водой, служащую для промывки и охлаждения газов и выравнивания их давлений. Емкость разделена перегородками, не доводящими до дна и образующими гидравлич. затвор, на 4 секции. Газы поступают через барометры в крайние секции. Внутренняя часть емкости сообщается с атмосферой, так что давления обоих газов равны сумме атмосферного давления и гидростатич. давления столба жидкости, соответствующего уровню перелива, доходящего примерно до середины емкости по высоте. Изменения противодавления выходящих газов компенсируются эквивалентным изменением уровней жидкости в крайних секциях. Если противодавление превышает высоту гидрозатвора, газы выбрасываются в атмосферу через средние секции, барботируя через гидрозатвор. Электролит, отделяющийся от газа, сливается в дополнительную горизонтальную емкость, откуда по трубке возвращается обратно в ячейки, вместе с питательной водой, которая может подаваться либо в эту емкость, либо в емкость для промывки и разделения газов, причем обе эти емкости не обязательно должны располагаться одна над другой. Я. Лапин

61617 П. Фильтр-прессный электролизер для разложения воды. Печар (Wasserzersetzer der Filterpressenbauart. Petschar Hans) [Demag-Elektrometallurgie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ, 954956, 27.12.56

Патентуется электролизер фильтр-прессного типа для разложения  $\text{H}_2\text{O}$ , у которого большое число ячеек стянуто по типу фильтр-пресса. Рамы ячеек обычно снабжены отверстиями для отвода получаемых газов и для подвода щелочи, что значительно удорожает изготовление. В соответствии с настоящим изобретением поперечные каналы в рамках полностью устраняются, они устраиваются в уплотняющих прокладках, которые в этом случае делаются более прочными. Каналы изготавливаются штамповкой или вырезкой. Все продольные отверстия в рамках и электродах образуют два газовых (в верхней части рам) и один питательный канал (в нижней части). Вырезам для отвода газов придают форму сопла с расширением от продольных каналов к ячейке. Такая форма способствует благоприятным условиям потока и отделению частиц щелочи от газа с возвращением их обратно в ячейку. Край соплообразного расширения, благодаря их тупым углам, труднее подвергаются повреждениям. Я. Лапин

61618 П. Хлорная ванна ртутного типа. Розенблум (Mercury type, caustic, chlorine cell. Rosenbloom William J.) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2749301, 5.06.56

Патентуется ванна с Hg-катодом, расположенным на горизонтальной диафрагме (Д), которая может быть

изготовлена из сополимера хлористого винила, акрилонитрила или хлористого винилидена и хлористого винила. На дне ванны расположено графитовый анод (А) с прорезями для циркуляции рассола. Над А на опорном устройстве расположена Д, зажимаемая на фланцах между нижней и верхней частью ванны. В амальгаму на Д опущены графитовые решетки, к которым подводится ток от крышки ванны. Ток к А подводится через дно. Рассол должен протекать в прорезях А и межэлектродном пространстве с такой скоростью, чтобы пузырьки хлора не скапливались под Д. Сверху Д укладываются продольные прижимные стальные полосы, разделяющие Hg-катод на небольшие части, что облегчит создание ровного слоя Hg толщиной 6 мм. Прогиб Д под тяжестью Hg не должен превышать 1,5 мм на 50 мм длины. За счет смачивания стальных полос амальгамой уменьшается возможность проникновения рассола в щел. пространство.

Г. Волков  
61619 П. Электролизер для получения хлора. Хонда Сэйити, Фудзин Кэйсукэ [Асахи Касэй Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6462, 13.09.55

Катод — Hg или амальгама, анод — графит, Pb или Pt. В процессе электролиза на вспомогательных электродах, работающих как катоды, происходит разряд  $\text{Na}^+$ .

М. Гусев  
61620 П. Электролизер для получения хлора. Накано Дзин, Хонда Сайити, Фудзин Кейсука [Асахи Касэй Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6664, 20.09.55

Патентуется электролизер для получения хлора с Hg-катодом и пористым графитовым анодом. Электролизер выполнен из стали и изнутри футерован резиной, пластмассой или фарфором и снабжен приспособлением для регулировки скорости движения р-ра NaCl. Анод расположен горизонтально над Hg-катодом, ток к аноду подводят при помощи вертикального графитового стержня, который, в некоторых случаях, служит для отвода хлора.

М. Гусев  
61621 П. Электролизер для получения хлора. Накано Дзин, Хонда Сэйити, Фудзин Кэйсукэ [Асахи Касэй Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6665, 20.09.55

Патентуется электролизер с диаграммой. Катод — Hg или амальгама, стекающая по вертикальным стенкам из Fe, Ni, Co или их сплавов. Анод — графит, расположенный между стенками. Трубки для подвода р-ра NaCl, Hg и отвода хлора (газ) и электролизер выполнены из пластмассы, резины или керамики.

М. Гусев  
61622 П. Электролизер с вращающимся катодом. Оката Тацудзо, Есидзава Сиро. Японск. пат. 7717, 22.11.54

На валу, проходящем по оси электролизера, насажены диски, являющиеся катодами. Аноды — графитовые, расположенные между дисками. Скорость вращения вала 7—10 об/мин, скорость подачи р-ра NaCl в электролизер 5,6 л/мин. Hg подается в нижнюю часть электролизера со скоростью 10 л/мин и захватывается вращающимися дисками. Производительность электролизера 12,6 кг/час хлор (газ), сила тока 10 000 а.

М. Гусев  
61623 П. Разлагатель амальгамы с вращающимися дисками и теплообменником. Вурбс (Rotierender Scheibenzersetzer mit Wärmeaustauscher. Wurbs Alfred). Пат. ФРГ 955139, 27.12.56

Разлагатель амальгам (РА) щел. металлов с вращающимися дисками отличается тем, что с целью получения 60—75%-ного NaOH к РА присоединяется теплообменник (Т), в котором конц. NaOH передает тепло уходящей из РА поступающей амальгаме. РА и Т устраиваются в виде двойных желобов, в которых

расположены два параллельных ротора, несущих диски. Теплообмен осуществляется с помощью дисков, выполненных из материала, не разлагающего амальгаму.

Г. Волков  
61624 П. Способ непрерывного получения концентрированных растворов гидроокисей щелочных металлов посредством разложения амальгам. Крабб (Verfahren zur stetigen Herstellung konzentrierter Alkalihydroxydösungen durch Zersetzung von Alkaliamalgamen. Crabbe René) [Solvay & Cie.]. Пат. ФРГ 946620, 2.08.56

Патентуется способ разложения амальгам щел. металлов (А), отличающийся тем, что графитовые решетки (ГР) по мере их дезактивации сдвигаются в одном конце разлагателя (Р) и удаляются, а свежие ГР вводятся с другого конца Р, что позволяет непрерывно эксплуатировать Р и получать более чистую щелочь. Ввод и выход ГР производится через концевые карманы, отделенные перегородками с жидкостным затвором от зоны разложения А. Концевые карманы со стороны конц. А имеют направляющую, препятствующую соприкосновению ГР с А.

Г. Волков  
61625 П. Установка для разложения амальгамы. Китао Такахиса, Икэда Хидэкадзу, Китакура Сусуму [Тоа Госэй-Кагаку-когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 267, 20.01.56

Установка состоит из камеры, в которой вращается вал с насаженными на нем дисками. Друг от других диски разделены перегородками. Внутри дисков имеется насадка, на поверхности которой и происходит разложение амальгамы при помощи воды. Амальгама со дна камеры при вращении дисков поступает в 1-й разлагатель, затем во 2-й и т. д. Установка работает непрерывно. Приведена схема.

В. Зломанов  
61626 П. Получение двуокиси хлора из хлорида. Сайто Синтаро, Огава Канъити, Иси Гэндзо [Нихон каритто кабусики кайся]. Японск. пат. 1866, 16.03.56

В электролизер, разделенный перегородками, заливается водн. р-р какой-либо соли HCl или водн. р-р HCl с NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или другими солями, напряжение разложения которых выше, чем у хлоридов. В анодное пространство вдувают воздух или инертный газ и удаляют из электролизера образовавшийся газ. Пример. Электролизер — стеклянный, диафрагмой служит керамич. трубка диам. 50 мм и высотой 150 мм, в которую вставлен магнетитовый анод диам. 30 мм. Верхняя часть анодного пространства герметически закрывается крышкой с двумя отверстиями: одно — для вдувки и второе — для удаления образовавшегося газа. Катод — Fe-пластинка, электролит — водн. р-р  $\text{NaClO}_2$  с конц-ией 100 г/л. Через анодное пространство пропускается воздух со скоростью 400 см<sup>3</sup>/мин, сила тока 0,6 а. Напряжение на ванне 4 в. Образование  $\text{ClO}_2$  происходит со скоростью 0,025 г/мин.

В. Зломанов  
61627 П. Электрохимическое окисление хромата натрия в бихромат. Делианнис (Verfahren zur elektrolitischen Umsetzung von Alkalichromaten zu Alkalibichromaten. Delyannis Anton), Пат. ФРГ 1009605, 14.11.57

Патентуется электрохим. метод получения  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  из  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , основанный на применении батарей электролизерных ячеек с диафрагмами. Из анодного пространства непрерывно получают  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , из катодного — щелочь в смеси с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Степень окисления контролируется измерением pH в анодном пространстве электролизера, добавкой  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , pH р-ра доводится до 4,6—5, при этом достигается почти полная степень окисления. В катодное пространство заливается р-р  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH или их смеси. Катодные и анодные пространства связаны между собой трубками



при этом имеет место циркуляция электролита, что значительно повышает ВТ. Аноды — Pb, катод Fe-сетка ( $D_a$  1—10  $\text{a/dm}^2$ , т-ра р-ра возможно более высокая). С. Фиргер

**61628 П.** Устройство для электролиза ацетона. Кондо Есиаки. Японск. пат. 7310, 9.11.54

Катодные и анодные пространства электролиза разделены диафрагмами. Скорость циркуляции электролита (смесь  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и ацетона) и т-ра его регулируются автоматическими. Главный продукт электролиза — пинакон, побочные — изопропиловый спирт и изопропиловый эфир. Электролизер герметически закрыт, поэтому улетучивания ацетона не наблюдается и ВТ пинакона довольно высок. М. Гусев

**61629 П.** Установка для концентрирования электролита. Накадзава Харуо, Ацуги Наясабу-ро, Оками Ясухару [Токуяма Сода Кабусики Кайси]. Японск. пат. 4026, 14.06.55

Электролизер разделен диафрагмами из ионообменных смол на несколько камер. Площадь поверхности диафрагмы 1  $\text{м}^2$ , толщина 5 мм. Промежуточные камеры в электролизере чередуются с анодными и катодными камерами. Ионы хлора разряжаются в анодной камере и удаляются, а ионы натрия проходят через катионообменную диафрагму в промежуточную камеру, куда поступают ионы хлора через анионообменную диафрагму из катодной камеры. Концентрация NaCl в промежуточной камере увеличивается до 137 г/л после 3-часового электролиза. М. Гусев

**61630 П.** Полирующие составы. Канди, Даути (Buffing compositions. Candee Ellsworth T., Doughty Samuel Lewis) [Lea Manufacturing Co.]. Пат. США 2765223, 2.10.56

Патентуются жидкие полирующие смеси, свободно текущие и образующие устойчивую эмульсию, из которой не улетучивается  $\text{H}_2\text{O}$ , состава (в вес. %): жидкий нежелатинированный клей (животный) 2,5—10, диэтиленгликоль 5—10, жир (жирные высокомолекулярные к-ты, их глицериды, эфиры, воска) 2—10, поверхностноактивный эмульсификатор неиононый и нежелатинированный 0,5—3, мелкоизмельченный абразив 45—60  $\text{H}_2\text{O}$  — остальное. З. Соловьева

**61631 П.** Аппараты для электрополировки деталей. Трейхафт, Суонсон (Electropolishing apparatus. Treuhaff Milton A., Swanson Carl E.) [Hudson Electrochemical Co.]. Пат. США 2782160, 19.02.57

Аппарат представляет собой прямоугольную или овальную ванну с механизмом для возвратно-поступательного вертикального перемещения полируемых деталей и щеток для протирки поверхности анодов в процессе полировки. Для полировки изделий из Cu и ее сплавов применяют  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + глицерин. Приведены чертежи аппаратов. Н. Короленко

**61632 П.** Процесс уплотнения окисной пленки на алюминии и его сплавах. Хампел (Process of sealing anodized aluminum and aluminum base alloys. Hampel Kenneth) [Jervis Corp.]. Пат. США 2767134, 16.10.56

Уплотнение анодной пленки на Al и его сплавах производится путем погружения образцов на 15 мин. в 5%-ный р-р  $\text{NaNO}_3$  при т-ре от 70° до точки кипения. При этом  $\text{NaNO}_3$  адсорбируется в порах окисной пленки. Испытания в тумане 20%-ного р-ра NaCl показали, что на образцах с пленкой, уплотненной в горячей воде (80—100°), появились точки и налет продуктов коррозии через 20 и 100 час., в то время как на образцах, обработанных в 5%-ном р-ре  $\text{NaNO}_3$ , коррозии не обнаружено после испытания в течение 780 час. Н. Михайлов

**61633 П.** Осаждение меди гальваническим способом. Мет (Copper coating by galvanic action. Meth Max). Пат. США 2768944, 30.10.56

Патентуется метод нанесения защитного слоя Cu на серебряную поверхность зеркал. Метод состоит в одновременном распылении р-ра  $\text{CuSO}_4$  или  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  5—33 г/л + 0,2—2,5 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и водно-щел. суспензии, содержащей 0,4—2,5 г/л щелочи и 0,5—2,5 г/л металлической пыли. Используются порошки Zn, Fe, Cd, Ni, Co и Cr размером —300 меш. К водно-щел. суспензии можно добавлять формальдегид. В качестве щелочи используют NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или сегнетовую соль. Н. Михайлов

**61634 П.** Электроосаждение никеля. Браун (Electrodeposition of nickel. Brown Henry) [The Udy-lite Research Corp.]. Пат. США 2781305, 12.02.57

Электролит для никелирования содержит бескообразователь (от 0,1 г/л до насыщения) из группы органич. сульфамидов, сульфоимидов и сульфокислот и соединения, имеющее формулу  $\text{H}-\text{CR}_1=\text{CR}_2-\text{CO}-\text{NR}_3-\text{R}_4$  (от 0,1 г/л до насыщения), где  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  — выбираются из группы фурила или фенила, замещ. водородом, хлором, бромом, метиловой, метилкарбонильной, хлорной, бромной, ацетиловой, аминокислот, метокисильной, этокисильной, карбониламидной и гидроксильной группами, а  $\text{R}_3$  и  $\text{R}_4$  — H, метил, формил, ацетил, амин, амид, имид, карбоксил, бензоил и никотиноил. З. Соловьева

**61635 П.** Электроосаждение никеля. Браун (Electrodeposition of nickel. Brown Henry) [The Udy-lite Research Corp.]. Пат. США 2781306, 12.02.57

Электролит для блестящего никелирования содержит (в качестве бескообразователя) соединения из группы бензолсульфамида и бензолсульфоимида в соединении с аллиломочевинной в кол-ве 0,1—0,6 г/л. З. Соловьева

**61636 П.** Конструкция анода для электроосаждения. Берри (Electroplating anode structure. Berry Ernest V.). Пат. США 2782159, 19.02.57

Патентуется конструкция анодных приспособлений, которые обеспечивают получение твердых блестящих Cr-покрытий на поверхности цилиндра. Вращающийся цилиндр располагается на одинаковом расстоянии от анодных пластин, изолированных друг от друга и расположенных периферически для создания эквипотенциального поля, которое воздействует на половину цилиндра. Фиксирование положения цилиндра осуществляется при помощи роликов из эластичного кислотостойкого изоляционного материала. Данное приспособление благоприятствует получению равномерного по толщине слоя Cr на всех участках цилиндра, в связи с чем способ может рекомендоваться для хромирования коленчатых валов, цапф, шейки вала и др. цилиндрич. изделий. Предусмотрено приспособление для поднятия и загрузки в ванну тяжелых деталей непосредственно с пола цеха. Н. Барабошкина

**61637 П.** Аппараты для нанесения гальванических покрытий. Поп (Electroplating apparatus. Pope George Arthur) [W. Canning & Co. Ltd.]. Англ. пат. 741893, 14.12.55

Нанесение гальванич. покрытий (Cr) на небольшие металлич. детали производится во вращающихся перфорированных барабанах в форме усеченного конуса. Наклон оси барабана обеспечивает горизонтальное расположение деталей. Анод расположен коаксиально внутри барабана. Вдоль стенки барабана имеется узкое прямоугольное отверстие, образованное двумя сторонами листа вдоль боковой поверхности; кромки листов перекрывают друг друга. Отверстие может быть использовано для загрузки и выгрузки деталей. Вращение барабана, подъем его и поворот для перегрузки деталей осуществляются механизмом с червячным

приводом от электродвигателя. Ванна снабжена вентиляционным отсосом и вентилятором. Н. Короленко 61638 П. Автомат для быстрого нанесения гальванического покрытия. Аримацу Хисаси [Кабусики кайся Такасэомэ кодзэ]. Японск. пат. 3909, 9.06.55

Вал (покрываемая деталь) вращается в электролизере с водяным охлаждением. Та часть поверхности, которая при вращении выступает над зеркалом электролита, очищается скребком, прикрепленным к стенкам ванны. Перемешивание электролита осуществляется сжатым воздухом, поступающим из трубы с отверстиями, проходящей вдоль электролизера.

М. Гусев

61639 П. Способ электроосаждения алюминия. Оуэн (Method of electroplating aluminum and electrolyte therefor. Owen Charles J. [United States Steel Corp.]. Пат. США 2762764, 11.09.56

Патентуется электролит состава (в %):  $\text{AlCl}_3$  60—90;  $\text{KCl}$  или  $\text{NaCl}$  9,5—39,5,  $\text{NaF}$  или  $\text{KF}$  0,5—7; т-ра электролита 205—485°, оптимально 230—340°.  $D_{\text{H}} = 7,8\text{—}280 \text{ а/дм}^2$ , оптимально 21,5—54  $\text{а/дм}^2$ . Из такого электролита можно непрерывно осаждать  $\text{Al}$  на ленту или проволоку, движущуюся со скоростью 2—5  $\text{м/сек}$ , или на вращающийся катод, окружная скорость которого 0,25—12,5  $\text{м/сек}$ .

Н. Михайлов

61640 П. Процесс получения титана. Дин (Process for producing titanium. Dean Reginald S.) [Chicago Development Corp.]. Пат. США 2783192, 26.02.57  
Для получения титана смесь  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{BaCl}_2$  (100:65:5) помещается в графитовом тигле в индукционную печь с нейтр. атмосферой и нагревается до 100°. Восстановленный  $\text{Ti}$  медленно охлаждается и примеси сегрегируют в центр слитка. Последний анодно растворяют в расплаве  $\text{NaCl} + 2\% \text{ TiCl}_2$  при 850° и  $D_a = 30 \text{ а/дм}^2$ . На катоде осаждают металл, содержащий 99,9%  $\text{Ti}$ , а центр анодного остатка, загрязненный примесями, подвергают вторичной переработке.

Б. Лепинских

61641 П. Метод получения титана и циркония. Рейни (Method for producing titanium and zirconium. Raney Ben B.) [Chicago Development Corp. of Delaware]. Пат. США 2783196, 26.02.57

Патентуется способ получения чистого  $\text{Ti}$  и  $\text{Zr}$  путем хлорирования ферротитана или ферроциркония, содержащих значительное кол-во кислорода, на аноде электролитич. ванны, в расплаве хлоридов щел. металлов ( $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ). Образующиеся  $\text{TiCl}_2$  или  $\text{ZrCl}_2$  фильтруются через кварцевый песок и восстанавливаются на катоде.  $D_{\text{K}} = 15 \text{ а/дм}^2$ , напряжение 2 в, т-ра процесса определяется составом и летучестью электролита (600—800°).

Б. Лепинских

61642 П. Удаление кислорода из металлов. Рейнс, Сайберт (Removal of oxygen from metals. Raynes Bertram C., Sibert Merle E.) [Horizons Titanium Corp.]. Пат. США 2773023, 4.12.56

Патентуется электролитич. способ очистки  $\text{Ti}$  и  $\text{Zr}$  от кислорода. В ячейке, состоящей из анода — очищаемого металла, графитового катода и расплава  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  или  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ , пропускался постоянный ток низкого напряжения (1—2 в), при котором металл не растворялся, а кислород переносился к катоду. Процесс проводился в инертной атмосфере при т-ре 800°. Содержание  $\text{O}_2$  после электролиза снижалось от 0,5 до 0,1% для  $\text{Ti}$  и от 0,7 до 0,07% для  $\text{Zr}$ ; а твердость уменьшалась от 200 до 150  $H_V$  (по Бринеллю) для  $\text{Zr}$  и от 220 до 145  $H_V$  для  $\text{Ti}$ .

Б. Лепинских

См. также: Рост «усов» на  $\text{Sn}$  60049. Электролиз р-ров солей  $\text{Zn}$  и  $\text{Ti}$  с  $\text{Hg}$ -катодом 60337, 63338. Осаждение  $\text{Cu}$  60339. Структура хим.  $\text{Ni}$  60340. Определение  $\text{Zn}$  в р-рах для латунирования 60599. Стойкие воды гальванич. цехов 61395, 61396. Электрополировка 60345,

60350. Анодное р-рение:  $\text{Ge}$  60346;  $\text{Cu}$  60354, 60355. Электролиз р-ра  $\text{CoF}_2$  60347—60349. Анодное окисление:  $\text{Ni}$  60351;  $\text{Pb}$  60352;  $\text{Ta}$  60353;  $\text{Al}$  60358, 60359. Электроокисл. бензилового спирта 60362. Получение перхлоратов электролизом 60407. Лабораторный электролизер для получения  $\text{H}_2$  60801

## КЕРАМИКА.

### СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

#### Общие вопросы

Редакторы П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев

61643. О структуре и химии силикатов. Тило З. Ксюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 14, 429—431 (кит.)

61644. Температуры плавления и некоторые фазовые соотношения в системе ортосиликат магния — ортитанат магния — магнезиоферрит. Рао (Melting points and certain phase relationships in the system magnesium orthosilicate, magnesium orthotitanate, magnesioferrite. Rao M. Ramakrishna), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 10, B444—B451 (англ.)

Т-ры плавления бинарных соединений и некоторые точек в тройной системе форстерит (Ф) — ортитанат  $\text{Mg}$  (I) — магнезиоферрит (II) были определены методом деформации конусов и методом плавления. Образование твердых р-ров между I и II было изучено путем измерения размеров кристаллич. решеток методом рентгенодифракции. Изучалось влияние окислов  $\text{Fe}$  и  $\text{Ti}$ , присутствующих в Ф-огнеупорах, на т-ры плавления и образования твердых р-ров. При добавке к Ф I или II или твердого р-ра, содержащего I и II, происходит снижение т-ры размягчения этих смесей. При добавке  $\text{TiO}_2$  к таким огнеупорным составам происходит образование I до тех пор, пока имеется в наличии избыток периклаза. Образовавшийся таким образом I полностью входит в твердый р-р с присутствующим II. Введение 20% твердого р-ра I—II снижает первоначальную т-ру размягчения Ф с 1890 до 1745°. Чем выше содержание I в твердом р-ре, тем больше снижаются т-ры размягчения и ухудшается деформация под нагрузкой. Таким образом, хотя добавка  $\text{TiO}_2$  к Ф-огнеупорам, по-видимому, улучшает их спекаемость и термостойкость, однако огнеупорность при этом падает. О полезности добавки  $\text{TiO}_2$  к Ф-огнеупорам следует судить в зависимости от т-ры и условий их последующего применения. При любом кол-ве вводимой  $\text{TiO}_2$  всегда следует иметь в избытке  $\text{MgO}$  в достаточном кол-ве, чтобы обеспечить возможность образования I. В противном случае в связи с образованием более низкоплавких метадтитанатов будет происходить дальнейшее ухудшение огнеупорных свойств. Если  $\text{TiO}_2$  вводится в кол-ве, значительно превышающем необходимое для р-ции с присутствующей  $\text{MgO}$ , возможно образование этого избытка  $\text{TiO}_2$  с Ф с образованием дититаната и метасиликата  $\text{Mg}$ ; последний образует низкоплавкое стекло, не благоприятно влияющее на свойства огнеупора.

В. Злочевский

61645. К синтезу магнезиально-глиноземистой шнели. Будников П. П., Злочевская К. М. Огнеупоры, 1958, № 3, 111—118

Изучен новый метод синтеза магнезиально-глиноземистой шнели (Ш), основанный на применении растворимой соли наименее «подвижного» магнезиального компонента с последующим переводом ее в водонерастворимую  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в процессе обжига разлагается и вызывает образование высокоактивной



магнезальной составляющей. Процесс образования III в шихтах с различной дисперсностью  $Al_2O_3$  (от 9000 до 20 000  $см^2/г$ ) практически одинаков. Выдержка свыше 1400° сопровождается увеличением выхода III. Рассматривается влияние добавок (солей и окислов) на процесс образования III. Приведены графики.

И. Михайлова

61646. Актуальные вопросы химии глинистых минералов. Калоти (Problemi attuali nella chimica dei minerali argillosi. Caglioti V.), *Agrochimica*, 1957, 2, № 1, 1—25 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп.)

Рассмотрены схемы координации атомов решетки трех групп глинистых минералов (ГМ): каолинитовой, монтмориллонитовой и слюды с различными расстояниями по оси С (от 7,2 до 21,4 А). Одной из задач химии глинистых минералов является необходимость установления условий стабильности координации Al в форме тетраэдра. Из данных разных авторов по синтезу ГМ вытекает, что 25% Al в слюдах и в монтмориллоните координировано в форме тетраэдра, а в каолините Al имеет 6 связей. Рассмотрены вопросы емкости ионного обмена и приведены данные об ее увеличении при помоле каолинитовых глин и уменьшении при помоле бентонитов. Показано, что при помощи изучения ИК-части спектра целл. Si-Al-гелей можно установить природу связи Al—O в глинистых минералах (по Бренстеду или по Льюису). Рассмотрен также частично вопрос о природе органо-глинистых соединений.

С. Глебов

61647. Влияние некоторых добавок на модификационные изменения кварца в интервале температур 1400—1600°. Назаренко М. Ф., Разумова В. Л., Тр. Ин-та стр-ва и стройматериалов АН КазССР, 1958, 1, 96—102. См. РЖХим, 1958, 22083.

61648. Гранулометрический состав твердой смеси и процесс ее химического превращения. Гинзлинг А. М., Сб. науч. работ по химии и технол. силикатов. М., Промстройиздат, 1956, 274—282

Степень измельчения реагирующих компонентов играет существенную роль в «твердофазных» процессах. Скорость процесса измельчения является сложной функцией многих независимых переменных. Приводятся несколько ур-ний кинетики измельчения однородного материала. Скорость хим. превращений в твердых фазах зависит от степени измельчения реагирующих компонентов. Характер их связи определяется механизмом и кинетикой превращений. На практике в большинстве случаев определяется скоростью внутренней диффузии одного из реагентов к зернам другого через слой продукта р-ции. Для процессов с диффузионной кинетикой приводятся ур-ния кинетики р-ции и полулогарифмич. график зависимости степени превращения от параметра, определяющего скорость внутренней диффузии. Пользуясь приведенными ур-ниями кинетики для полидисперсных смесей и графиком, можно рассчитать степень превращения реагирующих компонентов для любого отрезка времени от начала р-ции. Для проведения процессов, лимитируемых внутренней диффузией, целесообразно добиваться относительно узкого диапазона в размерах зерен реагирующих компонентов. При выборе рационального гранулометрич. состава для «твердофазных» процессов следует проводить технико-экономич. исследование, позволяющее оценить уд. расходы на измельчение и нагревание смесей для получения продукта р-ции.

Н. Година

61649. Некоторые исследования по гранулометрическому составу глин. Делич, Тецилазих-Стеванович, Петрович (Прилог проучавanju гранулометриског састава глина. Делић Дејан,

Тецилазих-Стеванович Мартија, Петровић Нада), *Гласник Хем. друштва*, 1957, 22, № 4, 245—251 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Целью работы явилось нахождение наиболее эффективного метода для определения размера частиц. Методом сравнения проверялся (прямой) микроскопич. метод и 4 (косвенных), основанных на скорости осаждения глинистой суспензии. Ареометрич. метод является самым простым и время на его проведение — самым коротким по сравнению с другими указанными методами. Точность результатов, полученных по этому методу,  $\sim \pm 2\%$ .

Из резюме автора

61650. Об очистке баритового сырья в Югославии. Розгай (O oplemenjivanju jugoslavenskih baritnih sirovina. Rozgaj Stanko), *Tehn. pregl.*, 1957, 9, № 4, 142—147 (сербо-хорв.; рез. англ., нем., франц., итал.)

61651. О составе натрийалюминиевых силикатов, образующихся при щелочной обработке бокситов, содержащих кремнезем, по методу Байера. Гинзберг, Веферс (Zur Konstitution des beim alkalischen Aufschluß von  $SiO_2$  — haltigen Bauxiten nach dem Bayer-Verfahren aufgetretenen Natrium-aluminiumsilicates. Ginsberg H., Wefers K.), *Angew. Chem.*, 1957, 69, № 22, 712—713 (нем.)

При щел. обработке бокситов возникают большие потери  $Al_2O_3$  и  $Na_2O$  вследствие образования труднорастворимого натрийалюминиевого силиката. В промышленности его называют «натроситом» и приписывают ф-лу:  $2Na_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Однако состав силиката не соответствует природному натроситу ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), кристаллизующемуся в ромбич. системе. В бокситах носителем  $SiO_2$  является почти исключительно каолинит. Это позволяет объяснить состав и структуру Na-Al-силиката и механизм его образования. Было опробовано четыре метода получения Na-Al-силиката. 1. Боксит, содержащий 14,15%  $SiO_2$  и состоящий преимущественно из бемита, каолинита и гематита, помещали в фильтровальной корзине в автоклав и обрабатывали щел. р-ром (360 г  $Na_2O$  на 1 л) в течение 8 час. при 220°. После выпелачивания автоклава выдерживали при 135° 110 час. 2. Боксит, содержащий 21,2%  $SiO_2$  и по минералогич. составу подобный предыдущему, в тонкоизмельченном состоянии выпелачивали в тех же условиях, но без фильтровальной корзины. 3. Каолинит (37,4%  $Al_2O_3$  и 47,1%  $SiO_2$ ) обрабатывали алюминатным р-ром (317 г  $Na_2O$  и 128 г  $Al_2O_3$  на 1 л) в течение 4 час. при 220°. 4. 180 г  $SiO_2$ , 54 г чистого Al, 270 г NaOH и 1,7 л  $H_2O$  обрабатывали в автоклаве 1 час при 150°. Во всех случаях в выделенном продукте сохранялось соотношение  $Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2 = 1,35 : 1 : 2$ . В первом случае с внешней стороны фильтровальной корзины выросли небольшие агрегаты кристаллов. Кристаллы величиной 1—3 м не показывали двойного лучепреломления. Показатель преломления колебался в интервале  $1,487 \pm 0,002$  —  $1,500 \pm 0,002$ . Рентгенография исследовании показала хорошее совпадение рентгенограмм с рентгенограммами минералов содалитовой группы. ДТА, проведенный в интервале 0—1050°, обнаружил две эндотермич. (при 660—730° и 890—960°) и одну экзотермич. (при 760—820°) р-ции. Рентгеновские исследования обнаружили превращение содалитовой решетки в решетку нефелина, возникающее выше 650° и заканчивающееся при 900°. Природный содалит также превращается в нефелин выше 1100°. Таким образом доказано, что при обработке бокситов, содержащих  $SiO_2$ , образуется минерал содалитовой группы. Причем образование минерала, вероятно, происходит из р-ра.

В. Кушаковский

61652. Исследование доломитов Сухореченского месторождения как сырья для производства металлур-

гического доломита. Брон В. А., Медякова М. В., Огнеупоры, 1958, № 2, 72—78

Установлено, что доломит (Д) Сухореченского месторождения пригоден в качестве сырья для производства металлургич. Д как сухим, так и мокрым способом. Основную массу породы составляет серая разновидность. Д, обожженный в кусках, спекается при 1700°. Добавка 2—5% окалины к Д, обжигаемому в кусках, снижает т-ру спекания до 1500—1600°. Исследование спекаемости тонкомолотого в стальной шаровой мельнице Д сухим и мокрым способом показывает, что при мокром помоле спекание Д без добавок наступает при 1500°, при сухом помоле при 1600°. Рекомендуется произвести промышленное опробование Д с целью установления технологии его произ-ва.

Из резюме автора

61653. Удаление железа из керамического сырья хлором. II, III. Влияние карбонатных материалов, добавленных в керамическое сырье. Судзуки, Отиан. Удаление железа и титана из керамического сырья. Судзуки, Томидзава, Токе корё сикансё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1956, 51, № 6, 223—227; 228—234, XX—XXI (японск.; рез. англ.)

При обработке керамич. сырья (КС) хлором (Х) при высокой т-ре содержащееся в нем Fe удаляется с образованием  $FeCl_3$ , которая быстро сублимируется при оптимальной т-ре (свыше 900°). С целью снижения оптимальной т-ры для удаления Fe, авторы предлагают добавлять карбонатные материалы (КМ) к КС с тщательным перемешиванием перед обработкой Х. Приведен хим. состав сырья. К сырью добавляли 0,5—2% КМ, таких, как древесный уголь, битуминозный кокс, нефтяной кокс, антрацит. Получены следующие результаты: при добавлении 1—2% КМ удалялось 80—90% Fe при 70°. При добавлении 0,5% КМ и обработке Х со скоростью 4 л/час удалялось 80% Fe при 800°. Без добавления КМ удалялось 60—75% Fe при т-ре до 900°. При другой попытке снижения оптимальной т-ры для удаления Fe авторы предлагают обрабатывать КС смесью газов ( $Cl_2:CO = 1:1$ ) при 500—800°. После обработки кол-во Fe в образцах измерялось и подсчитывалось процентное содержание Fe от общего кол-ва Fe. Ti, содержащийся в КС, удалялся таким же способом. Кол-во Ti в образцах измерялось и подсчитывалось содержание удаленного Ti от общего кол-ва Ti. Установлено, что наиболее эффективное удаление Fe (80—90%) происходит при 700—800°; наиболее эффективное удаление Ti (80%) — при 600—700°. Оптимальное соотношение в смеси газов ( $Cl_2 + CO$ ) — по объему 1:1. Газ для обработки разбавлялся  $N_2$  до конц-ии в 20%, при этом наблюдалось небольшое влияние разбавления на удаление Fe и Ti. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 1556.

Резюме авторов

### Керамика

Редакторы С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова

61654. Теоретические и практические сведения, касающиеся термостойкости остеклованных изделий. — (Renseignements théoriques et pratiques concernant la résistance au choc thermique des produits vitifiés.), Ind. céram., 1958, № 493, 11—15 (франц.) Термостойкость  $F$  керамич. материалов выражается ф-лой:  $F = P/aE \sqrt{\lambda/Cd}$ , где  $P$  — прочность на разрыв,  $a$  — средний коэф. линейного расширения,  $E$  — модуль эластичности,  $C$  — уд. теплоемкость,  $d$  — плотность и  $\lambda$  — коэф. теплопроводности. Трудно воздействовать

на величину  $P$ , но она прогрессивно увеличивается по мере замены кварца в фарфоровой массе фарфоровым черепом. Также очень трудно влиять на величину  $\lambda$ , но заменяя полевой шпат бериллом  $BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , можно значительно увеличить теплопроводность фарфора с одновременным повышением и его механич. прочности. Для уменьшения  $a$  необходимо стремиться при обжиге фарфора к возможно большому растворению в полевом шпате кварца, что достигается высокой т-рой и продолжительностью обжига. Необходимо при этом учесть, что Na-полевой шпат в 8 раз больше растворяет кварца по сравнению с K-полевым шпатом. Другой путь снижения  $a$  — это увеличение в черепке муллита за счет сокращения ввода кварца и увеличения каолинита или ввода за счет последнего прокаленного диатена или силиманита. Для термостойкого фарфора содержание кристаллич. фазы должно составлять 20 или 40% и полевошпатового стекла 80 или 60%. Для большего растворения кварца в 1-м случае необходимо применять Na-полевой шпат и во 2-м K-полевой шпат. Обычно в твердом фарфоре муллитовой фазы ~ 35% и стекловидной 65%, хим. состав которой колеблется в пределах:  $SiO_2$  78—90%,  $Al_2O_3$  5—12%. Щел. окислов 5—10%. Большое влияние на повышение термостойкости Ca-полевошпатового фарфора оказывает замена CaO на MgO. Опыты показали, что наилучшим мол. соотношением указанных и щел. окислов в термостойком фарфоре является: 0,1 CaO, 0,5 MgO, 0,4  $K_2O$ ,  $Na_2O$ . Соответственно наиболее благоприятное мол. соотношение  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  должно находиться в пределах 11,3—11,5 и 3,0—3,1. Отмечается, что ввод в массу  $SiO_2$  сильно уменьшает ее коэф. расширения. Естественно, что на термостойкость фарфоровых изделий оказывают влияние форма и толщина черепка. Приводятся три хим. состава масс термостойкого фарфора и состав глазури для этих масс. Массы обладают хорошими формующими и литейными свойствами, после обжига при 1380—1420° они легко выдерживают испытание с расплавленной сурьмой (630°). Библ. 13 назв. С. Туманов

61655. Влияние замены кварца глиноземом и пегматита сподуменовым концентратом на некоторые свойства электрофарфора. Козловский Л. В., Дуничева В. А., Русс А. А., Тр. Ленингр. техн. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 125—135

С целью повышения механич. прочности стеклофазы электрофарфора проведено изучение влияния замены кварца глиноземом и пегматита сподуменовым концентратом. В массу состава (в %): пегматита 37, глины часов-ярской 15, каолина просьяновского 30, кварцевого песка 13, фарфорового черепа 5 вводили глинозем в виде  $\alpha-Al_2O_3$  (глинозем, предварительно обожженный до 1600°) вместо кварца в кол-ве 2, 5, 10 и 13%. Измельчение масс производилось до остатка на сите № 0063, 0,2—0,5%, изготовление образцов — методом пластики. Формования; обжиг их — в электропечи с карборундовыми нагревателями до т-р 1150, 1200, 1250, 1300 и 1350°. Оптимальные характеристики получены на образцах массы, в которой весь кварцевый песок был заменен глиноземом. Такая замена позволяет увеличить механич. и электрич. прочность фарфора не менее чем в 1,5—2 раза по сравнению с подобными характеристиками электрофарфора. Исследована зависимость свойств фарфора от формы введенного в его состав глинозема. Для этого были опробованы  $\gamma-Al_2O_3$ , электрокорунд марки М-20 и  $\alpha-Al_2O_3$ . Установлено, что наиболее высокие результаты по механич. прочности могут быть получены при использовании  $\alpha-Al_2O_3$ . Исследовано также влияние замены пегматита сподуменовым концентратом (содержание  $Li_2O$  — 2,69%), который вводился в массу оптимального состава в кол-вах 5, 10, 15, 25 и 37%.



Установлено, что для масс, содержащих в своем составе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и электрокорунд, наибольшие значения механич. и электр. прочности достигаются при содержании 10—15% сподуменового концентрата ( $\sigma_{\text{изг}} = 1000\text{--}1296 \text{ кг/см}^2$  и  $E = 30 \text{ кв/мм}$ ). Отмечается, что введение сподуменового концентрата позволяет снизить т-ру обжига фарфора на  $50^\circ$ . Г. Масленникова 61656. Остеклованные тальковые массы с умеренной температурой обжига. Руайе (Pâtes au talc vitrifiables à moyenne température. Royer R.), Ind. céram., 1958, № 493, 18—21 (франц.)

Ввод небольших кол-в талька в пределах 3—4,5% в обычные полевошпатовые массы позволяет снизить т-ру обжига этих масс примерно на  $100^\circ$ ; сохраняя при этом нормальный интервал спекания. Эти массы деформируются при обжиге тем меньше, чем больше они содержат глинистых материалов и меньше кварца. Лучшими композициями являются композиции с содержанием кварца в пределах 0—10%. Если изделия должны покрываться глазурью, то естественно для увеличения коэф. расширения содержание кварца должно быть увеличено до 20—30%. Это увеличение вызовет соответственное увеличение деформации, но она тем не менее остается в допустимых для произ-ва пределах. Величина частиц кварца оказывает влияние на расширение массы. В опытах применялся кварц с величиной зерна в пределах 50—80 м. Белизна тальковых масс равновелика белизне классич. масс.

С. Туманов

61657. Основные принципы разрешения проблемы обжига метаном в печах периодического действия фарфоровой промышленности. Словоакэ (Principii de bază pentru rezolvarea problemei arderii cu gaz metan în cuptoare rezolvare periodice din industria de porțelan. Slăvoacă I.), II-a Conf. tehn.-științ. a ind. ușoare. Piele-Cauciuc-Sticla. [București], ASIT, 1957, 183—188 (рум.)

61658. Обжиг фарфора газом в печах периодического действия. Келбэ, Чонта, Фодоряну (Ardearea porțelanului cu gaz metan în cuptoare periodice. Chelbea D., Ciontea N., Fodoreanu M.), II-a Conf. tehn.-științ. a ind. ușoare. Piele-Cauciuc-Sticla. [București], ASIT, 1957, 192—200 (рум.)

61659. Электрические свойства трехокиси вольфрама (предварительное сообщение). Херш (The electrical properties of tungsten trioxide. (Interim report). Hirsch J. Techn. Rept. Electr. Res. Assoc., 1955, № L/T326, 49 pp., ill.) (англ.)

61660. Образование феррита магния путем реакции в твердом состоянии. Кедесди, Таубер (Formation of manganese ferrite by solid-state reaction. Kedesdy H. H., Tauber A.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 12, 425—431 (англ.)

Исследовалось образование феррита, полученного по р-ции в твердом состоянии из смесей  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в мол. отношении 1:3.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  приготовляли из  $\text{MnCO}_3$  прокаливанием до  $1000^\circ$  в течение 1 часа. Величина частиц  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  должна находиться в пределах 0,5—3 м и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0—0,3 м. Для исследования р-ции в твердой фазе прессовались образцы и обжигались согласно следующим 4 циклам: 1) обжиг и медленное охлаждение в воздушной фазе; 2) обжиг и закалка в воздушной среде; 3) обжиг в среде  $\text{N}_2$  и закалка в холодной воде; 4) обжиг в среде  $\text{N}_2$  и медленное охлаждение в течение 5 час. в среде  $\text{N}_2$  в интервале т-р 600—1400°. Исследования проводили рентгеноскопич. и оптич. методами и дифференциально-термич. анализом. Магнитные параметры определялись по петле гистерезиса и магнитной проницаемости. С. Горелкина

61661. Термисторы. Части I, II.— (Thermistors. Parts I, II), Ceramic Ind., 1956, 66, № 2, 92—95, № 3, 86—89 (англ.)

Изложены кратко сообщения на совещании по керамич. диэлектрикам. Для измерения т-ры газов, выходящих из реактивных двигателей, предложены керамич. термисторы, пригодные для работы в интервале т-р 550—1100°. Материалы таких термисторов обнаруживали линейную зависимость  $\lg$  сопротивления от  $1/T$ , обладали сопротивлением  $10^8 \text{ ом}$  при  $550^\circ$  и  $10^3 \text{ ом}$  при  $1100^\circ$ . Частые нагревания до  $1100^\circ$  и охлаждение в окислительной и восстановительной среде требуют повторной калибровки. Для испытания были взяты диски диам. 1,2 и толщиной 3—6 мм, на которых были нанесены Pt-электроды. Наиболее удовлетворительные результаты были получены при использовании в качестве материала термистора щел. алюмосиликатов. С повышением содержания щел. окислов в смесях такого состава наблюдается падение сопротивления. При одинаковом содержании щелочей температурная чувствительность возрастает в ряду  $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Li}$ , а содержание в смеси двух и более щел. и пов. понижает чувствительность. Некоторые образцы термосопротивлений, полученных из фарфоровых масс (полевого шпат, кварц, глина) лабор. приготовления, дали удовлетворительные результаты длительных испытаний в атмосфере с различным содержанием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}$ . После выгорания углерода, отложившегося на изделия в восстановительной атмосфере, сопротивление материала остается неизменным. После пяти циклов нагреваний до  $1100^\circ$  и охлаждения до  $25^\circ$ , при общей продолжительности нагрева в 200 час., некоторые образцы не изменяли сопротивления и не требовали повторной калибровки. Испытания термисторов, притоволненных из других масс (обычный фарфор, изоляционный фарфор, не содержащий матрового полевого шпата), показали, что они обладают хорошей стабильностью, высокой хим. устойчивостью и механич. прочностью и могут быть рекомендованы для работы до  $1050^\circ$ . Показано, что в некоторых из испытанных термисторов емкость падает с повышением частоты, а сопротивление, измеренное в воздухе, резко отличается от сопротивления, измеренного в продуктах горения топлива. Высокоогнеупорная керамика, полученная на основе некоторых редкоземельных спектров, при т-рах, превышающих  $385^\circ$ , становится хорошим проводником и может быть использована для «ИК-термисторов». Материал такого типа известен в США под названием «инсулькон». Сопротивление такого материала в  $\text{ом см}$  до  $425^\circ$  изменяется по линейному закону, а при более высоких т-рах снижается и становится очень малым при  $1370^\circ$ .

А. Борисенко

61662. Лабораторные эксперименты по снижению содержания железа в секепфехерварских аплитах. Шевер (Laboratóriumi kísérletek a székesfehérvári aplítok vastartalmának csökkentésére. Sever József), Építőanyag, 1957, 9, № 5, 262—263 (венг.)

В венгерской керамич. пром-сти для произ-ва фарфоровой массы вместо полевых шпатов применяют аплиты (I). I из карьера в Секепфехерваре содержит окись Fe в кол-ве, превышающем допускаемое. В лабор. условиях проведены испытания по снижению содержания Fe путем классификации, мокрого обогащения, восстановительного обжига с последующей магнитной сепарацией и флотацией. Лучшие результаты по снижению содержания Fe и удалению большей части темных биотитов можно ожидать при применении магнитной сепарации.

С. Типольт

61663. Быстрый обжиг в керамическом производстве. Зеэман (A possibilidade de queima rápida na indústria cerâmica. Zeemann F. A. O. G.), Rev. brasil. quím., 1957, 44, № 261, 210, 212, 214, 216, 218 (порт.)

61664. Контроль обжига газом в печах периодического действия фарфоровой промышленности путем расчета сгорания. Слэвоакэ (Controlul arderilor cu gaze în cuptoarele periodice din industria de porțelan, prin calculul arderii. Slăvoacă I.), II-a Conf. tehn.-științ. a ind. ușoare. Piele-Cauciuc-Sticla. [București], ASIT, 1957, 189—191 (рум.)

61665. Математические формулы, выражающие соотношения между некоторыми свойствами строительного кирпича. Лепенгл (Expression de relations entre certaines caractéristiques des briques de terre cuite. Lépingle M.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 37, 39—44. Discuss., 44 (франц.; рез. англ., исп.)

На основании ранее опубликованных в США статистич. данных и кривых, характеризующих некоторые свойства строительного кирпича (J. Amer. Ceram. Soc., 1952, № 12, 309—318), были построены усредненные кривые взаимозависимости ряда свойств кирпича, по которым были выведены следующие математич. ф-лы:  $A = 0,9355H - 2,0391$ ;  $S = -0,000959H^2 + 0,4396H + 0,3452$ ;  $A = 20,0928 \cdot 10^{-6}R^2 - 44,7273 \cdot 10^{-3}R + 27,5434$ ;  $H = 21,4781 \cdot 10^{-6}R^2 - 47,8111 \cdot 10^{-3}R + 31,6221$ ;  $S = -0,258770 \cdot 10^{-6}R^2 - 0,084917 \cdot 10^{-3}R + 0,8726$ ; или, в упрощенном виде,  $S = -0,381061 \cdot 10^{-3}R + 0,9413$ ;  $M = 0,1503R + 5,100534$ , где  $A$  — водопоглощение после 24 час. насыщения в холодной воде,  $H$  — то же после 5 час. насыщения в кипящей воде,  $S$  — коэф. насыщения (или коэф. Хиршвальда),  $R$  — предел прочности при сжатии,  $кг/см^2$ ,  $M$  — предел прочности при изгибе,  $кг/см^2$  (все ф-лы относятся к средним значениям). Эти ф-лы позволяют сделать следующие выводы. Кирпичи, с низким  $A$ , обладают также низкими  $H$ , следовательно, при низких значениях  $S$  кирпичи оказываются неморозостойкими; при значениях  $A \sim 10\%$ ,  $S \sim 0,76$ ;  $S$  изменяется незначительно, если  $A$  изменяется в пределах 15—24%; при  $A > 25\%$  величина  $S$  остается, по-видимому, удовлетворительной. С увеличением  $A$   $R$  падает, но когда  $H$  становится  $< 5\%$ ,  $R$  начинает возрастать очень быстро. Между значениями  $R$  и  $H$  существует линейная зависимость в пределах значений  $R$  от 200 до 700  $кг/см^2$  и  $S$  от 7 до 25%. Аналогичная зависимость существует между  $S$  и  $R$ , при этом чем ближе величина  $S$  к единице, тем меньше  $R$ , или, что то же самое, чем выше пропорция открытых, труднодоступных для кипящей воды пор, тем выше  $R$ , однако рост  $R$  вызывает снижение морозостойкости. Между  $R$  и  $M$  существует линейная зависимость, поэтому указанные зависимости  $R$  от  $A$  и  $H$  могут быть распространены на значения  $M$ . На основании имеющихся значений  $A$  и  $R$  для 139 образцов бельгийских кирпичей, испытанных по бельгийскому стандарту NBN 118, методики которого несколько отличаются от методики США, были построены кривые  $A = f(R)$  и выведены соответствующие ур-ния, которые, хотя и отличаются от предыдущих (ввиду различия в методах произ-ва и испытания), однако между ними наблюдается определенная аналогия и параллелизм. Автор рекомендует использовать выявленные зависимости для анализа результатов исследований, при составлении норм, технич. условий и т. д.; провести углубленное изучение основных физ. параметров, определяющих условия применения кирпичей и влияние этих параметров на основные свойства кирпичей; проводить статистич. обработку результатов испытаний, накопленных в пром-сти, у потребителей и в лабораториях для того, чтобы определить, какие из физ. параметров реально определяют эксплуатационные свойства строительного кирпича. В. Злочевский

61666. Опыты по устранению дефектов, вызванных присутствием известковых включений в кирпичных глинах. Монтаретто (Ricerche sull'elimina-

zione degli inconvenienti dovuti ai granuli calcarei in argille da laterizi. Montaretto N.), Ind. Ital. laterizi, 1957, 11, № 1, 12—14 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

На одном кирпичном з-де Северной Италии в глинах встречаются известковые включения (ИБ) размерами 0,5—8 мм, которые после обжига давали дефекты кирпича («дуттики» и отслаивание поверхности). С целью борьбы с ними было сформовано 15 образцов кирпича из глины, к которой было добавлено до 20 вес. % ИБ. По 3 образца было обожжено в электрич. печи при 900, 950, 1000, 1050 и 1100°; по 1 образцу было погружено в воду через 15 мин. после остывания, по 1 образцу — через 24 часа и по 1 образцу было оставлено на воздухе. Все образцы, погруженные в воду, дали отслаивание и дуттики; оставленные на воздухе обнаружили эти дефекты через 6 суток; обожженные на 1100° образцы дали лишь частичные отслоения вследствие сильного спекания глины, из-за которого, однако, кирпичи были оплавлены и непригодны. Очевидно, с дуттиками нельзя бороться путем повышения т-ры обжига. По методу Ларда и Вустера (РЖХим., 1958, 18657) к глине, содержащей 4,5—4,8% ИБ, было добавлено 0,2—0,5% NaCl (в виде водн. р-ра) и снова по 3 образца было обожжено на 900, 950, 1000 и 1050°, после чего образцы подверглись вышеописанной обработке. Все образцы, обожженные на 950° и выше, не дали никаких дефектов, а на воздухе остались целыми в течение > 30 суток. Вокруг ИБ наблюдалось образование черноватой спекшейся корки. Промышленная проверка подтвердила лабор. данные. Заводские опыты продолжаются. С. Глебов

61667. Пластичность глин различного минералогического состава. Морозостойкость черепицы. Виллер (Plastizität von Tonmineralen. Über die Frostbeständigkeit von Dachziegeln. Winkler Helmut C. F.), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 20, 673—678 (нем.)

Определение пластичности методом Аттерберга для различных гранулометрич. фракций глин выявляет ее прямолинейную зависимость от диаметра частиц глинистого минерала и от их уд. поверхности: пластичность прямолинейно растет с ростом уд. поверхности. Соответствующие прямые, построенные для каолинитов различного происхождения, параллельны между собой и даже совпадают, если брать относительную величину уд. поверхности, учитывающую форму частиц. То же самое найдено и для галлуазитов, монтмориллонитов, иллитов, причем угол наклона прямых наименьший для каолинитов и наибольший для монтмориллонитов. Этим способом можно выявлять наличие недиспергирующихся агрегатов глинистых минералов, напр. в глинистых сланцах. Морозостойкость кирпично-черепичных изделий в большой степени обуславливается гранулометрич. составом глин и лишь в меньшей степени т-рой обжига. Диаграммы гранулометрич. состава 2 морозостойких и 2 неморозостойких глин отличаются реаким преобладанием фракции 10—38  $\mu$  в первых. Морозостойкость изделий из данной глины можно улучшить добавкой к ней другой глины, имеющей повышенную морозостойкость. Повышением т-ры обжига можно лишь улучшить морозостойкость уже морозостойких глин. А. Говоров

61668. Проблемы обеспечения завода глиной. Часть 1. Паркер (Solving clay plant problems. Part 1. Parker Ray), Ceram. Age, 1958, 71, № 2, 23—27 (англ.)

61669. Вспученная глина как новый строительный материал. Хорн (Expandovaný jíl jako nová stavební hmota. Horn Hans), Pozemní stavby, 1958, 6, № 2, 102—105 (чешск.)

Описано произ-во и использование в строительстве вспученной глины [керамита (К)] по опыту ФРГ. Впервые в Европе произ-во К было начато в Дании

в 1940 г. построен «LECA», 3—10 и 1350—380 легковесным кирпичом. Коэф. теплопроводности из К 0,16—0,25, 0,28 ккал/м<sup>2</sup> в ФРГ в виде жилых зданий карт-планы стены из К на 1800 кг/м<sup>3</sup> 61670.

в суши drying Н. Н.) (англ.) Приводящей в действие ваемых ходукется 61671.

черный в ард ge of N. C., 5, № 1 При кремниста дора (И утально- личи ии пористоче выл- шенно ты по черных стве ки- дополни- ливае- терные шие ча- завися- ния обо- в них л ми спо- крпичи- размер- 0,5—1,0 введени- в восст-

61672.

окра- comb Brick Colum тельны- глинист- тающих- розово- по под- нами д- тов, в 21 Хим



в 1940 г. В 1955—1956 гг. в Эшебюттеле (ФРГ) был построен з-д К, выпускающий продукцию под маркой «ЕСА», в виде зернистого материала, размерами 0—3, 3—10 и 10—20 мм; соответственный об. вес: 400—420, 350—380 и 300—330 кг/м<sup>3</sup>. К получают путем обжига легковесных глин во вращающейся печи с последующим рассевом полученного вспученного материала. Коэф. теплопроводности насыщенного К 0,075—0,085, блоков из К на цементной связке, с об. в. 650—900 кг/см<sup>3</sup>—0,16—0,25, то же с об. в. 800—1100 кг/м<sup>3</sup> 0,20—0,28 ккал/м град час;  $\sigma_{сж}$  блоков из К 25—90 кг/см<sup>2</sup>.

В ФРГ К применяется в жилищном строительстве в виде блоков, плит, перегородок, перекрытий для жилых зданий, конюшен, коровников, свинарен, складов картофеля, свеклы. Теплопроводность 1 см толщины стены здания из К 0—3 мм эквивалентна 8 см стены из обычного строительного кирпича, а из блоков на цементе с об. в. 600 кг/м<sup>3</sup>—4,3 см, с об. в. 800 кг/м<sup>3</sup>—2,3 см.

С. Глебов  
61670. Значение сушки и явления, происходящие в сушилке. Часть I. Мейси (The importance of drying and what happens in a dryer. Part I. Macey N. H.), Brit. Clayworker, 1958, 66, № 789, 285—288 (англ.)

Приводится тепловой баланс обжига кирпича в кольцевой печи и отмечается, что из 200 ккал, затрачиваемых на обжиг 1 кг глиняного кирпича, 32 ккал расходуется на испарение воды в процессе сушки. Излагается теория сушки.

В. Злочевский  
61671. Усовершенствование производства кирпича из черных кремнистых сланцев. Маджумдар, Патвардхан (Some improvements in the manufacture of bricks from black cotton soils. Majumdar N. C., Patwardhan N. K.), Indian Builder, 1957, 5, № 12, 123—127 (англ.)

При произ-ве строительного кирпича из черных кремнистых сланцев (КС) месторождений Моу и Индора (Индия) с порообразующими добавками в виде уольной золы встречаются большие трудности: кирпичи имеют неправильную форму, обладают высокой пористостью, низкой прочностью (< 42 кг/см<sup>2</sup>); наличие включений извести ведет к разбуханию и разрушению обожженных кирпичей. Были проведены опыты по замене уольной золы шамотом из желтых и черных КС. С введением 20—30% шамота из КС качество кирпичей значительно улучшается: усадка и водопоглощение сокращаются, прочность и об. вес увеличиваются, устраняются внешние дефекты, характерные для уольной золы, содержащей не сгоревшие частицы угля (черные раковины); исключается зависимость произ-ва от снабжения золой. Разрушения обожженных кирпичей, вызываемые присутствием в них извести, могут быть предотвращены следующими способами: путем кратковременного погружения кирпичей вскоре после обжига в холодную воду (если размеры зерен извести < 2 мм); введением в массу 0,5—1,0% NaCl и обжигом кирпичей при 950—1000°; введением 10—15%-ной уольной золы и обжигом в восстановительной среде при  $t_{ре} \sim 1000^\circ$ .

В. Злочевский  
61672. Глинистые сланцы и огнеупорные глины для окраски кирпича. Пауэлл (How Columbia B and T combines clays for colors. Powell William R.), Brick and Clay Rec., 1957, 131, № 3, 52—53, 94 (англ.)  
Columbia Brick and Tile Co (США) выпускает строительный кирпич на основе нескольких разновидностей глинистых сланцев месторождения Лагонда, приобретающих при обжиге различные цвета, от желтоватого до темно-черного. Излагается опыт фирмы по получению из этих сланцев, в сочетании с глинами других месторождений, кирпичей различных цветов, в том числе так называемых «античных кирпичей».

Основными факторами, дающими возможность регулировать окраску, являются разнообразие минералогич. составов и физ. свойств сланцев Лагонды, система подбора и смешивания глин, применение глин и сланцев с высоким содержанием сульфатов и соединений Fe, применение различных условий обжига и охлаждения. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 18655.

В. Злочевский  
61673. Краски для керамических изделий, их свойства, изготовление и применение. I. Като, Эцудзо, Ёгё кёкайси, Yogyo kyokai shi, J. Ceram. Assoc., Japan, 1958, 66, № 745, С 28—С 32 (японск.)

61674. Применение жидкого топлива для обжига глазурированной глиняной посуды и керамических изделий. Рост (Oil firing of salt-glazed stoneware and quarries. Roast C. A.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 11, 706—715. Discuss., 715—718 (англ.)

В связи с трудностями получения угля подходящего качества и его вздоржанием горны, по традиции обогреваемые твердым топливом, были в эксперим. порядке переведены на жидкое топливо. Результаты убедительно доказали, что, помимо экономии рабочей силы (по подаче угля, шлака и золоудалению и пр.), обогрев печей жидким топливом на 1 т изделий обходится дешевле, чем обогрев углем. Перечисляются те незначительные конструктивные изменения, которые пришлось сделать в периодич. печах при переводе их на жидкое топливо; эти изменения, равно как и результаты испытаний и режимы сжигания, иллюстрируются диаграммами, и дается устройство и методы обжига для плиточных изделий, черепицы и половых плиток. Испытания самого последнего времени установили отсутствие технич. трудностей при переводе периодич. печей с нижней тягой на жидкое топливо, и что выбор метода обогрева находится в зависимости от стоимости и наличия этого вида топлива, а также от свойств глины.

Р. Фрюауф  
61675. Современное производство черепицы на заводе в Бельгарде.— (Usines françaises: la Briqueterie tuilerie moderne de Bellegarde à Bellegarde (Loiret).—, Terre cuite, 1957, № 42, 31—36 (франц.)

61676. Повышение производительности шахтных печей на газовом отоплении. Болдырев Л. В., Красносельский М. В., Руднев М. П., Огнеупоры, 1958, № 3, 101—105

Описывается реконструированная печь № 16, на которой достигнута наибольшая производительность (65—70 т/сутки). Приведено описание процесса обжига (подготовка глины, загрузка и выгрузка печи, подача газа и воздуха, контроль работы печей). Библ. 4 назв.

И. Михайлова

61677. Новая печь для обжига кирпича. Расселл (New design for brick kiln. Russell E. D. B.), Claycraft, 1957, 30, № 6, 330—332 (англ.)

Описывается дешевая, совмещающая в себе достоинства обыкновенной камерной и напольной печей, своеобразная кольцевая печь, особенность которой заключается в почти полном отсутствии стационарных элементов и арочных сводов; единственными неподвижными частями здесь являются дымоходы и главный дымовой боров, а арочное перекрытие применено лишь на соединительном участке между главным бором и дымовой трубой. Печь состоит из длинного центрального дымохода и боковых примыкающих к нему с обеих сторон обжигательных туннелей разборного типа. Своды и стены туннелей, выполненные из огнеупорного бетона и теплоизоляционного материала, вместе с прикрепленными к ним стальными балками (ребра жесткости) собираются секционно с помощью обыкновенного вилочного погрузчика, обоготающего печь по мере продвижения в ней огня. Указываются следующие преимущества печи: 1) возможность прямой

передачи с помощью вилочного погрузчика сушильных вагонеток в печь; 2) удобства садки и съема продукции, если они совершаются вручную; 3) возможность непосредственной погрузки товара в вагоны; 4) отсутствие глубокого фундамента; 5) отсутствие рельсового пути; 6) увеличение вместимости печи.

В. Роговцев

**61678. Новая керамика, стойкая к резким изменениям температуры, и ее обработка. Шварц** (New low-expansion ceramic for thermal shock. Schwartz Herbert), *Prod. Engng*, 1957, 28, № 12, 70—73 (англ.)

Указывается на возрастающее значение керамики как материала для деталей, подвергающихся в процессе работы высокому нагреву и быстрому охлаждению. Сообщается о новой керамике НТ-2 (модифицированном силикате с Al), весьма стойкой к резким перепадам т-ры. Эта керамика обладает в 4,5 раза меньшим коэф. линейного расширения по сравнению с  $Al_2O_3$  и одинаковой с ней пористостью. Механич. свойства НТ-2 ниже, чем у  $Al_2O_3$ . Твердость по шкале Мооса равна 7. Максимально допустимая т-ра нагрева  $1204^\circ$ . При испытаниях керамич. плитки толщиной 9,5 мм не обнаружено трещин при 100-кратном повторении нагрева ее до  $1150^\circ$  и охлаждения 10 сек. Изготовление керамич. деталей возможно сухим прессованием в стальных формах или литьем в гипсовые формы. Операция литья дороже, но производится в более дешевых гипсовых формах. После обжига детали обрабатываются инструментом из твердого сплава с охлаждением водой, при этом выдерживается точность  $\pm 0,05$  мм. При шлифовании деталей крутами из SiC выдерживается точность размера  $\pm 0,0025$  мм. Острые края и углы деталей можно срезать с помощью ультразвука. Отверстия в деталях растачиваются на высоких скоростях резания и малых подачах. Керамич. детали должны иметь миним. толщину, отвечающую необходимой прочности. Так, толщина деталей из НТ-2 рекомендована в пределах 6,35—19 мм, хотя допустима толщина до 0,8 мм. Детали не должны иметь острых углов, резких изменений в размерах сечений, на деталях нежелательна резьба. Соединение керамич. деталей возможно с помощью спец. клея или резьбовых изделий, изолированных от поверхности керамики; в ряде случаев участки поверхности керамики, соприкасающиеся с металлом, металлизируются серебряным или иным припоем.

В. Г. С.

**61679. Рациональное использование статистики в огнеупорной промышленности. Лапужад** (L'utilisation rationnelle des statistiques dans l'industrie refractaire. Lapoujade P., m-me), *Bull. Soc. franc. céram.*, 1957, № 37, 11—22. Discuss., 22 (франц.; рез. англ., нем.)

Обзор применения статистики (С) в огнеупорной промышленности при проведении лабор., промышленных и сравнительных испытаний и для контроля качества на произ-ве. Применение С может оказать эффективную помощь в деле выработки норм испытания и условий на технич. приемку изделий и способствовать лучшему взаимопониманию между потребителями и поставщиками. Применение С для изучения поведения изделий в условиях службы обеспечивает получение более полной оценки их качества при одновременном сокращении масштабов и сроков испытаний. В отношении контроля качества на произ-ве статистиц. карты контроля являются средством для повышения эффективности работы всех служб з-да: технич., коммерческих и экономических.

**61680. Некоторые свойства огнеупорных нестехиометрических окислов. Креймерс, Смит** (Some properties of refractory non-stoichiometric oxides. Kramers W. J., Smith J. R.), *Trans. Brit. Ceram.*

*Soc.*, 1957, 56, № 11, 590—605. Discuss., 606—607 (англ.)

Рассмотрены условия образования и некоторые свойства различных огнеупорных нестехиометрических окислов; показано влияние других компонентов на хим. структуру и твердость этих окислов. Кратко описана методика изготовления керамики на основе  $ThO_2$ ,  $Cr_2O_3$  и  $ZrO_2$ , приведены результаты некоторых опытов по их хим. взаимодействию с расплавленными Ti при высоких т-рах. Одной из важных особенностей технологич. получения масс на основе огнеупорных нестехиометрич. окислов является относительная легкость, с которой они могут быть сформованы и обожжены в контролируемой атмосфере электропечи; особенно это относится к  $Cr_2O_3$ .

А. Черешнов

**61681. Некоторые заметки о производстве динаса. Журден** (Quelques remarques sur la fabrication des briques de silice. Jourdain A.), *Circ. inform. techn. Centre docum. sidér.*, 1958, 15, № 2, 425—440. Discuss., 449 (франц.)

Излагаются физ.-хим. основы и детально описывается технология произ-ва динаса (Д), в том числе выбор исходных материалов и гранулометрич. состава, методы формования, сушка и обжиг. Приводятся тройные и четверные диаграммы гранулометрич. состава, при помощи которых определяют зерновой состав, кол-во и соотношение различных фракций для достижения максим. плотности упаковки.

В. Злочевский

**61682. Опыты получения динаса с высокой температурой деформации под нагрузкой и с малой пористостью из чистого жильного кварца Изерских гор. Павловский** (Próby otrzymania wyrobów krzemionkowych o wysokiej ogniotrwałości pod obciążeniem i małej porowatości w oparciu o czysty kwarc żyłowy z Gór Izerskich. Pawłowski S.), *Prace inst. Min-wa hutn.*, 1957, 9, № 6, 241—251 (польск.; рез. англ., русск.)

Изерский жильный кварц (ЖК) содержит (в вес.%):  $SiO_2$  99,76—99,30,  $Al_2O_3$  0,09—0,13,  $Fe_2O_3$  0,08—0,32. Была проведена работа по получению из ЖК высококачественного динаса (Д). ЖК принадлежит к трудноперерабатываемым веществам и требует высокой т-ры обжига ( $1460^\circ$ ) и длительной выдержки ( $\geq 60$  час.) при  $1435—1460^\circ$ . Из проб ЖК были спрессованы под давл.  $300 \text{ кг/см}^2$  образцы Д при разном зерновом составе ЖК и разных добавках минерализаторов и обожжены при  $1435$ ,  $1460$ ,  $1480$  и  $1520^\circ$  с выдержкой по 8 час. На основе оптимальных результатов по опытным шихтам из ЖК было выпущено 900 кг Д в промышленном масштабе. Сырец прессовали при 5 ударах на фрикционном прессе и при давл.  $800 \text{ кг/см}^2$  на гидравлич. прессе и обжигали при  $1460^\circ$ ; длительность обжига 147 час. Свойства готового Д: содержание (в вес.%):  $SiO_2$  97,3—97,6,  $Al_2O_3$  +  $TiO_2$  +  $R_2O$  0,12—0,18,  $Fe_2O_3$  1,25—1,45,  $CaO$  0,35—0,45, уд. в. 2,38—2,40, кажущаяся пористость 16,2—16,8% (спрессование на гидравлич. прессе),  $\sigma_{\text{сж}}$  388—555  $\text{кг/см}^2$ , т-ра начала деформации под нагрузкой 2  $\text{кг/см}^2$   $1700^\circ$ . Испытанный в своде 70-т мартеновской печи плотный Д из ЖК показал стойкость на 40% больше обычного сводового Д, имевшего пористость 19—20% и т-ру деформации  $1660^\circ$ .

С. Глебов

**61683. Свойства периклазо-форстеритовых и периклазо-хромо-форстеритовых изделий из оталькованных магнетитов Онежского месторождения. Рыбников В. А.** В сб.: Методы исслед. минералов сырья. М., Гостеолиздат, 1957, 130—139

Были исследованы 3 пробы магнетита Онежского месторождения (Восточная Сибирь), содержащего тальк (в вес.% на прокаленное в-во):  $MgO$  80,5—82,5

$SiO_2$  11,8—  
изготовлен  
применял  
(39%  $SiO_2$   
талька пр  
делий дл  
новских  
та — для  
ГОСТ 53  
лия име  
с магнет  
комендов  
61684. П  
торцов  
Рыбни  
моно

Привод  
обжитов  
новых ст  
В качес  
хромит  
и МП  
ценным  
ходил че  
сито с о  
ропка  
рама  
через си  
с отверс  
ред раз  
Шихту д  
40—5%  
обжитов  
щейся п  
ности п  
ровые ст  
сложени  
до перв  
ответств  
менения  
ного ХМ  
ской пе  
ценки о  
феррито  
зонах.

61685.

упоро  
лу (C  
limits  
a n, R  
1958  
Получ  
лургич.  
ном и  
хромом

61686.

лом  
магни  
struct  
resov  
hung  
русс  
Доло  
чены  
анализ  
(Habi  
что а  
ски м  
ный а  
между  
них М



$\text{SiO}_2$  11,8—8,9,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4,0—2,6. В качестве добавки для изготовления периклазо-хромо-форстеритовых образцов применяли от 20 до 60 вес.% сараповского хромита ( $39\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Установлено, что магнезиты с примесью талька пригодны для изготовления форстеритовых изделий для насадок воздушных регенераторов мартеновских печей по ЧМТУ 3391-53, а с добавкой хромита — для изготовления хромомагнезитовых изделий по ГОСТ 5381-50. Периклазо-хромофорстеритовые изделия имеют пониженную термостойкость по сравнению с магнезитохромитовыми и хромомагнезитовыми. Рекомендованы меры борьбы с этим недостатком. С. Г.

61684. Безобжиговый хромомагнезитовый кирпич для торцовых стен мартеновских печей средней емкости. Рыбников В. А., Пилипенко М. С., Соломонов Е. Ф., Огнеупоры, 1957, № 11, 492—496

Приводятся результаты работы по опробованию безобжигового хромомагнезитового кирпича (ХМК) в торцовых стенах мартеновских печей средней емкости. В качестве исходного сырья применялся сараповский хромит и смесь магнезитового порошка марок МПМЗ и МПЭ произ-ва з-да «Магнезит» с порошком, полученным из КНР. Хромит после размолла деликом проходил через сито с отверстиями 4 мм и 40—55% через сито с отверстиями 0,5 мм. Часть магнезитового порошка (20%) использовали без помола, а остальную размалывали в трубной мельнице до полного прохода через сито с отверстиями 2 мм и 25—40% через сито с отверстиями 0,06 мм. В магнезитовый порошок перед размолом добавляли 3—3,5% железной окалины. Шихту для кирпича составляли из 60—5% хромита и 40—5% магнезита с добавкой железной окалины. Безобжиговый кирпич характеризовался низкой кажущейся пористостью 10,6% и высоким пределом прочности при сжатии 498  $\text{кг/см}^2$ . Установлено, что торцовые стенки мартеновских печей средней емкости, сложенные из безобжигового ХМК, имеют стойкость до первого горячего ремонта 222—298 плавок, что соответствует в них стойкости обожженного ХМК. Изменения в фазовом составе безобжигового и обожженного ХМК, при службе в торцовой стенке мартеновской печи, почти одинаковы и заключаются в насыщении окислами железа и тонкодисперсным магнезио-ферритом, кол-во которого возрастает в горячих зонах. Г. Масленникова

61685. Опыт изготовления хромодоломитовых огнеупоров. Синянский Соломон, Барлоджану (Versuche zur Herstellung feuerfester Chromodolomitsteine. Siniansky Wolf, Solomon Lilyan, Barlogeanu Constantin), Silikatechnik, 1958, 9, № 4, 156—157 (нем.; рез. русск., англ.)

Получены доломитовые огнеупоры (ДО) для металлургич. пром-сти. Доломит стабилизируется серпентином и костяной золой. ДО по качеству соответствуют хромомагнезитовым огнеупорам. Из резюме авторов

61686. Зависимость между структурой кристалла доломита и способностью к восстановлению из него магния. Геден (Correlation between the crystal structure of dolomite and its aptness to magnesium recovery. Gedeon T. G.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1957, 18, № 3—4, 339—348 (англ.; рез. нем., русск., франц.)

Доломиты (Д) различных месторождений были изучены методами рентгеноструктурного и диф-термич. анализов и термич. диссоциации на приборе Габихта (Habicht), принцип действия которого состоит в том, что а. д. с., порождаемая повышением т-ры, периодически механически компенсируется. Рентгеноструктурный анализ не дает возможности уловить различие между Д с точки зрения степени восстановления из них Mg, в то время как кривые диф-термич. ана-

лиза и термич. диссоциации по Габихту позволяют это сделать. Для произ-ва должны быть использованы Д, у которых пика диссоциации  $\text{MgCO}_3$  выше или равна пике  $\text{CaCO}_3$ . Диаграммы Габихта позволяют, кроме того, определить влияние посторонних примесей на термич. диссоциацию Д, влияние добавки соли или нагрева в токе паров воды на скорость диссоциации и влияние тонины помола на восстановление Mg. В. Злочевский

61687. Исследование спекания низкоожженного магнезита и условий получения из него изделий высокой плотности. Кайнарский И. С., Назаренко Н. Д., Сб. научн. работ по химии и технол. силикатов. М., Промстройиздат, 1956, 317—326

Исследовался вопрос о применении низкоожженного сырого магнезита для изготовления магнезитовых изделий высокой плотности. Испытывался саткинский магнезит (СМ) и металлургич. магнезит марки МК. СМ и МК обжигали в интервале т-р 1300—1600° с выдержкой при конечной т-ре 1 час. Из обожженных материалов получали фракции: 1—0,5 мм — 20%, 0,5—0,088 — 40% и ниже 0,06 мм — 40%, используемые для изготовления изделий. Спексающие добавки в тонкоизмельченном виде (мельче 0,088 мм) предварительно смешивали с тонкой фракцией магнезита и вместе с ней дозировали. Опыты показали, что из низкоожженного магнезита (не выше 1300°) со спекающими добавками каолина (1,5%) или двуокиси титана (0,5%) можно получить изделия высокой плотности с хорошими керамич. свойствами. Кирпичи, полученные из низкоожженных СМ и МК при т-ре обжига 1700°, не имели внешних дефектов. Огневая усадка составляла 7—12%, пористость от 2 до 9%, предел прочности при сжатии 1500—2000  $\text{кг/см}^2$ . Петрографич. исследование показало, что изготовление изделий высокой плотности из низкоожженного магнезита обусловлено сохранением в нем периклаза в дисперсном состоянии, активно рекристаллизующем при последующем обжиге изделий. Н. Година

61688. Служба высокоглиноземистого кирпича в насадках регенераторов мартеновских печей. Рыбников В. А., Волюнский Е. А., Водопьянов В. В., Огнеупоры, 1958, № 3, 109—111

Испытывалась служба высокоглиноземистого кирпича (ВК) приведенного состава в воздушных насадках регенераторов 80-т мартеновской печи Ижорского з-да. Описываются результаты испытания: визуальные наблюдения, хим. состав отработанного кирпича, разбираются зоны кирпича (рабочая — светло-бурая, остеклованная, толщиной ~ 0,5 мм; переходная — белая, остеклованная, толщиной ~ 5 мм; центральная — белая, 30 × 85 мм). Установлено, что ВК в службе показал высокую стойкость — 705 плавок и лучшие эксплуатационные качества по сравнению с форстеритовым, хромодинасовым и шамотным кирпичом. Причиной износа ВК является разрушение плавильной пылью его муллитовой фазы с образованием фаялита  $\text{Fe}_2 \cdot \text{SiO}_4$ , виллемита  $\text{Zn}_2 \cdot \text{SiO}_4$  и магнетита  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . По-видимому, лучшие результаты в службе дадут муллитовые, корундомуллитовые или корундовые огнеупоры, в которых меньше  $\text{SiO}_2$ . Н. Михайлова

61689. Производство и свойства каолиновых легковесных огнеупоров. Циглер В. Д., Белуха П. Г., Шахнович И. Г., Огнеупоры, 1957, № 9, 385—391

Каолиновые легковесные изделия получают полусухим прессованием (влажность массы 10%) из шихты состава: 60% пористого шамота (из брикета, содержащего 65% владимирского каолина (ВК) и 35% термоантрацита), 20% ВК, 10% глины часов-ярской и 10% кокса. Компоненты шихты имели размер зерен < 1 мм. Т-ра обжига 1350—1380°. Свойства полученных легковесов: огнеупорность 1720°, об. в. 1,23—1,29  $\text{г/см}^3$ ; кажущаяся пористость 51,0%;  $\sigma_{\text{сж}}$  37—50  $\text{кг/см}^2$ ; до-

пускаемая усадка при  $1400^{\circ}$  0,1%. Для промышленного использования рекомендуются составы соответственно (в вес. %): I. Шамот пористый ( $< 4$  мм) 30, термоантрацит ( $< 3$  мм) 35, ВК (0,5 мм  $\leq$  25%) 35. II. Шамот плотный ( $< 1$  мм) 30, термоантрацит, кокс ( $< 3$  мм) 35, ВК 35. Коэф. теплопроводности полученных легковесов при  $600^{\circ}$  равен 0,6, при  $900^{\circ}$  — 0,8 ккал/м·град·час. Каолиновый легковес отличается высокой термич. стойкостью, выделяющей его на первое место среди всех остальных теплоизоляционных огнеупоров; он рекомендован для применения в рабочей футеровке промышленных печей до  $1400^{\circ}$  в огневой части кладки и до  $1500^{\circ}$  в кладке подвесных сводов (при отсутствии ошлаковывающих и механич. воздействий). А. Черепанов

**61690. Кирпичи на химической связке для футеровки вагранок.** Джонс, Экеда (Chemically-bonded brick used for cupola lining. Jones D. R., Ekedah J. C.), Foundry, 1957, 85, № 7, 156—159 (англ.)

Новый безобжиговый динас (БД) на хим. связке для футеровки вагранок изготавливают из молодых кварцитов и кварцевой муки, смешанной с хим. связкой (состав не указывается); из смеси прессуют фасонные или стандартные для вагранок 230-мм кирпичи. После сушки БД обладает свойствами, которые не уступают или превосходят обожженные динасовые или шамотные огнеупоры; об. в. 2,09 г/см<sup>3</sup>, кажущаяся пористость 15%,  $\sigma_{изг}$  70 кг/см<sup>2</sup>,  $\sigma_{сж}$  280 кг/см<sup>2</sup>; коррозионная стойкость характеризуется тем, что ваграночный шлак при нагреве до  $1480^{\circ}$  и выдержке в течение 6 час. не проникает в кирпич и не разъедает его. Для достижения максим. срока службы необходимо применять БД только в высокотемпературной зоне (которая совпадает с зоной максим. коррозии), так как в этой зоне высокая т-ра обеспечивает образование в кирпичах жидкой фазы и прочной связи и заполнение пор; новую футеровку из БД не следует предварительно прогревать или сушить из-за объемных изменений SiO<sub>2</sub> при  $760^{\circ}$ ; вагранку следует загружать немедленно после завершения кладки; следует оставлять свободный 6-мм зазор по вертикали, не заполненный р-ром, чтобы не препятствовать расширению SiO<sub>2</sub>, а позади футеровки укладывать шамотную или теплоизоляционную подушку толщиной 13—25 мм для достижения более глубокого остекловывания. Применение БД обеспечивает уменьшение коррозии футеровки и сокращение горячих ремонтов (загранки работают по 5—8 дней без ремонта), позволяет выполнять кладку без р-ра и дает ряд других преимуществ. В. Злочевский

**61691. Керамические режущие материалы.** Пальмквист (Keramiska skärmaterial — ett steg vidare. Palmqvist Sven), Fagersta forum, 1958, 13, № 1, 21—26 (шведск.)

**61692. Модернизация составного цеха, построенного в 1950 г.** Маркус (Modernisace mírný postavené v roce 1950. Markus Jan), Sklár a keramik, 1956, 6, № 12, 302—304 (чешск.)

Доказывается рентабельность механизации построенного в 1950 г. составного цеха (СЦ) с целью продления срока эксплуатации его до 1985 г. Предлагается схема, объясняющая принцип модернизации. Приводится сравнение существующего СЦ с модернизированным. В. Роговцев

**61693. Производственный процесс и машины в керамической промышленности.** Аплъ, Лакман (Aufbereitung und Aufbereitungsmaschinen. Appl, Lachmann), Euro-Ceramic, 1957, 7, № 9, 232—236 (нем.; рез. англ.)

Описаны машины для влажного перемешивания и раздробления глинистых материалов. А. Н.

**61694. Новый метод автоматического определения влажности сыпучих масс полусухого прессования на производственном потоке.** Бейнарович Н. В., Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, 12, 434—442. Дискус. 455—472

Метод основан на использовании схемы делителя напряжения для построения схемы электр. измерений неэлектрич. величин. Установка состоит из источника питания (феррорезонансный стабилизатор и разделительный трансформатор; указателя и преобразователя, заделанного в вертикальную стенку теки или мерника сыпучей массы. Она предназначена как для автоматич. измерений влажности сыпучих огнеупорных масс полусухого прессования в производственном потоке, напр. на непрерывном установившемся потоке сыпучей массы через точку с тарельчатым или другим дозатором, так и для измерения влажности неподвижной сыпучей массы. Пределы измерения влажности (в % относительной влажности): молотая глина (6—13,5)  $\pm$  0,5, шамот (1—5)  $\pm$  0,5, шамотная масса (4—8)  $\pm$  0,5, магнезит, ферстерит, хромомagneзит и т. п. (1—4)  $\pm$  0,2. А. Черепанов

**61695. Ротомиксер фирмы Marelli для сушки глинистого сырья.** Джованнини (The Marelli rotomixer system. Giovannini F.), Brit. Clayworker, 1958, 66, № 789, 300—302 (англ.)

Сушка сырья, изготовленного из итальянских глин, представляет относительно сложную проблему, так как некоторые итальянские глины требуют для формирования повышенного содержания воды затворения ( $\leq$  23%), а воздушная усадка достигает 10—11%. Регулирование режимов сушки и обеспечение рециркуляции воздуха при помощи большого числа стационарных вентиляторов, используемых лишь периодически, экономически невыгодны. Разработана система сушки сырья «Ротомиксер» (Roto-mixer) с применением нескольких переносных вращающихся смесителей (ВС). Каждый ВС представляет собой вертикальный агрегат цилиндрич. формы на колесах, состоящий из электр. лопастного вентилятора с удлиненным валом и вращающимся распределителем на выходной стороне; в верхней части расположен патрубок для всасывания поступающего по вентиляционному каналу горячего воздуха, который смешивается в ВС с окружающим воздухом (отсюда его название), а на выходе ВС создается вертикально-ротационное перемещение сушильного агента. Для достижения требуемого согласно теории соответствия между скоростью испарения влаги на поверхности сырья со скоростью диффузии влаги из внутренних слоев ВС включают периодически на короткие промежутки времени и затем выключают, благодаря чему обеспечивается периодич. омывание сушильным агентом всего сырья, расположенного в сушилке, и ритмичная его циркуляция. Воздух, содержащий удаленную из сырья воду, удаляется из сушилки через отдушины. ВС обеспечивают создание равномерной т-ры и влажности воздуха в сушилке. Система Ротомиксер может быть применена в сушилках камерного и туннельного типа. Она обеспечивает получение очень высокого теплового к.п.д., высокую степень влажности удаляемого из сушилки воздуха, отсутствие брака по трещинам и деформации изделия независимо от свойств глины и формы и размеров сырья, возможность применения системы в существующих сушилках любого типа, низкие капитальные и эксплуатационные расходы, возможность расширения существующих сушилок. Система Ротомиксер широко применяется в Италии ( $> 200$  установок), а также в других странах. В. Злочевский

**61696. Некоторые новые примеры применения печи с температурными градиентами в лабораторной прак-**



тике. Уэлтерлен, Дю-Френ (Some further laboratory applications of the gradient furnace. Welterlen J. D., DuFresne R. S.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 12, 457—459 (англ.)

Описывается техника использования печи для изучения поведения в обжиге опытных масс для канализационных труб, для определения усадки трех марок огнеупорных глин, для определения усадки, водопоглощения и просвечиваемости черешков и каолиновых масс, для классификации разновидностей огнеупорных глин, добываемых из одного месторождения, для изучения внешнего вида глазурей и керамич. красок. Печь обеспечивает возможность получения указанных данных в интервале  $t \sim 820-1340^\circ$  при небольшом кол-ве образцов, в короткие сроки. Она является весьма ценным средством для проведения исследований в современной керамич. лаборатории. В. Злочевский

61697. Малогабаритные газогенераторы. Палатченко Н., Стронг. материалы, 1958, № 3, 16

61698. Характеристики современных туннельных печей. Мейд (Caractéristiques des fours modernes. Meid W. J.), Ind. céram., 1957, № 489, 247—250 (франц.)

В докладе, прочитанном во Французском керамическом обществе, освещены вопросы современных туннельных печей (СТП). Перечисляются требования, которым должна отвечать СТП. Указывается, что при установке СТП нужно согласовывать задачи, предъявляемые теплотехникам, технологами и эксплуатационниками. Кратко описывается конструкция азотного генератора. Утверждается, что путем регулирования атмосферы можно изменять скорость физ. и хим. превращений в керамич. массе. Рекомендуются широкое внедрение автоматизации. Желательно в одном и том же цикле иметь две-три скорости охлаждения. В. Роговцев

61699 К. Керамическое сырье для огнеупоров. Токкарский (Ceramyczne surowce ogniotrwałe. Tokarski Zbigniew. Katowice, «Śląsk», 1957, 135 s., ill., 15.70 zł) (польск.)

61700 К. Технология фаянса. Мюнье (Technologie des faïences. Munier Pierre. Paris, Gauthier—Villars, 1957, vi, 228 p., ill., 2000 fr.) (франц.)

61701 Д. Влияние стекловидной фазы и пористости на механическую прочность корундовой керамики. Захаров И. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1958

61702 П. Очистка керамического сырья, содержащего, помимо основных компонентов, титан. Судзуки Такамура, Фудзисава Сатоси, Отиан Ясую (Kogé гидзюцуинтё). Японск. пат. 3781, 23.05.56

Керамическое сырье, напр., огнеупорные глины, диатомовый, бокситы, шамот, глинистые сланцы, диатомовая земля, углеродистые соединения и др., которые невозможно использовать для произ-ва керамич. изделий вследствие содержания в них Ti, прокалывают при  $t$ -ре  $500-800^\circ$ . Одновременно с этим в печь вдувают смешанный газ, состоящий из газообразного хлора и какого-либо другого газа, содержащего  $\geq 40\%$  CO, тогда Ti и Fe, содержащиеся в керамич. сырье, переходят в хлориды и удаляются методом возгонки. Р-ция происходит по следующей ф-ле  $TiO_2 + 2CO + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 \uparrow + 2CO_2 \uparrow$ ,  $Fe_2O_3 + 3CO + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3 \uparrow + 3CO_2 \uparrow$ . В случае, если в сырье, кроме Ti и Fe, содержится еще и V, то он также легко удаляется из сырья в виде хлорида. В. Зломанов

61703. Производство фарфора из диоксида для высокочастотных изоляторов. Суэгура Масатоси, Исии Эйити, Исэки Мицуо, Като Сёдзи (Kogé гидзюцуинтё). Японск. пат. 5238, 30.06.56

Берется смесь (в %): CaO 20—30, MgO 10—25, SiO<sub>2</sub> 50—60. К полученной смеси добавляют в качестве минерализатора борат кальция, борат свинца, фосфат алюминия (можно минерализатор и не добавлять). Все это спекают при  $t$ -ре  $1150-1300^\circ$  и получают искусств. диоксид. К полученному продукту синтеза добавляют каолин, глину гайромэ или другую какую-либо глину, главной составной частью которой является силикат алюминия, и все это вновь спекают. Пример. Берется 22% порошка MgO, полученного из морской воды (хим. состав в %: MgO 60, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0,2 и щелочь < 0,5); 40% порошка кремния месторождения Фукусима (хим. состав в %): SiO<sub>2</sub> 99, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1, щелочь — следы; CaCO<sub>3</sub> 34 и бората кальция 4. Все это хорошо перемешивают и спекают при  $t$ -ре  $1200^\circ$ . Полученный искусств. диоксид размельчают, добавляют к порошку 5% каолина, формуют под прессом в металлич. форме и обжигают при  $t$ -ре  $1180-1220^\circ$ . В таблице приведены электрофизич. характеристики фарфора из диоксида. В. Зломанов

61704 П. Приготовление смешанных порошков. Кобаяси Хадзимэ, Мацуо Сигэтомо [Нихон дэнко кабусики кайся, Токьо Сигабура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 4110, 2.06.56

Металл, которым покрываются зерна того или иного порошка, прежде всего превращают в металлич. мыло, растворяя его в соответствующем р-рителе. В полученный р-р помещают покрываемый металл порошок, все это тщательно перемешивают и выпаривают р-ритель. После того, как на поверхности зерен порошка образуется пленка металлич. мыла, порошок нагревают до необходимой  $t$ -ры и на поверхности зерен порошка образуется пленка окиси металла. Если это необходимо, то эту окисную пленку подвергают восстановлению и окись металла восстанавливают в металл. Пример. 10 г порошка SiC помещают в р-р 30 г олеиновокислого никеля в 50 см<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Затем, тщательно перемешивая, выпаривают р-ритель. В результате олеиновокислый никель покрывает тонкой прочной пленкой отдельные зерна порошка SiC. Этот порошок прокалывают на воздухе при  $t$ -ре  $600^\circ$ , в результате чего олеиновокислый никель распадается, углерод сгорает и на поверхности зерен SiC образуется пленка из окиси никеля. После всего этого порошок нагревают в атмосфере водорода до  $900^\circ$ , окись никеля восстанавливается в металлич. никель, и таким образом получают порошок SiC общим весом 13 г, зерна которого покрыты металлич. никелем. Соотношение между SiC : Ni равно 10 : 3. Область практич. применения этих порошков весьма широкая. В частности, они могут быть использованы как керметы. В. Зломанов

61705 П. Метод изготовления огнеупоров, связанных карбидом кремния, и изделий, покрытых металлом. Николсон (Method of making silicon carbidebonded refractory bodies and coated metal articles. Nicholson Kenneth C.) [The Carborundum Co.]. Пат. США 2784142, 5.03.57

Метод изготовления огнеупоров из SiC, корунда, кианита, муллита и др. наполнителей состоит в том, что дробленый или гранулированный огнеупорный материал смешивается с 10—15% тонкодисперсного металла. Si с добавкой бентонита, органич. связки или без нее, прессуется, сушится при  $t$ -ре  $\sim 100^\circ$  и подвергается обжигу при  $1200-1400^\circ$  в среде CO с выдержкой 15—20 мин. В результате взаимодействия с CO образуется SiC куб. формы, связывающий собой частицы огнеупора. При более высоких  $t$ -рах службы изделий в восстановительной атмосфере SiC переходит в гексагональную форму. Огнеупорные изделия такие, как сопла и др., могут армироваться сталью, а также изготавливаться в виде стальных колец, футерованных изнутри таким способом. Н. Згонник

61706 П. Короткотрубный фасонный элемент из огнеупорной керамики для керамического трубчатого рекуператора системы АМКО. Герман (Stub tube refractory tile for recuperators. Herman Carl L.) [Amsler Morton Corp.]. Пат. США 2764398, 25.09.56

Патентуется фасонный элемент (ФЭ), предназначенный для предохранения от пыли и перегрева верхних рядов труб рекуператора системы АМКО, в котором дымовые газы, не изменяя своего направления, проходят сверху вниз по рекуператорным трубам, а воздух, зигзагообразно циркулируя по горизонтальным ходам, омывает эти трубы снаружи. Составленный из множества ФЭ горизонтальный ряд свободно лежит на верхней горизонтальной перегородке самого рекуператора и, в случае накопления пыли, может целиком удаляться. ФЭ представляет собой усеченную восьмигранную пирамиду, переходящую в нижнем основании в типовой восьмигранный фасонный рекуператорный камень. В насадке имеется осевой канал, форма и размер поперечного сечения которого в точности соответствуют отверстию, находящейся под ней и имеющей общую с ней ось, рекуператорной трубы. Высота пирамидальной части ФЭ примерно 2,5 раза более толщины его основания. Грани пирамиды слегка выпуклы, что способствует лучшему соскальзыванию с ее поверхности пыли.

В. Роговцев  
61707 П. Шлифовальные составы и способ их получения. Рот (Crinding compositions and making of same. Roth Harold H.). [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2783137, 26.02.57

Эффективность шлифовальных составов (ШС) зависит от среды, в которой диспергированы абразивные порошки. Существующие марки ШС, изготовленные, напр., на воде, минер. смазочных маслах, вазелине и т. п., не позволяют осуществлять операции шлифования, полирования или доводки на больших скоростях вследствие агломерации абразивных частиц и частиц сошлифованного с обрабатываемой поверхности материала, в результате чего на ней образуются царапины; по этой причине эти операции осуществляют обычно вручную или механически на малых скоростях, особенно при обработке мягких материалов. Предлагаемая ШС представляет собой суспензию или дисперсию абразивных частиц в среде, имеющей консистенцию от жидкой до желатинообразной (подобной смазкам). Вода или многоатомные алифатич. спирты, загущенные небольшими добавками щел. солей сульфированных полимеров или олефиновых ароматич. соединений, представляют хорошую среду для абразивных порошков. Такая среда обеспечивает хорошую смачиваемость обрабатываемой поверхности, образует на ней непрерывную смазывающую пленку, сохраняет частицы абразива и сошлифованного металла в диспергированном состоянии и быстро поглощает и рассеивает тепло, выделяемое при обработке. Предлагаемые ШС обеспечивают возможность шлифования или полирования твердых материалов (металлов, стекла, керамики) вручную или машинным способом. Приводятся несколько примеров состава ШС.

В. Злочевский  
61708. Метод упрочнения штампованных металлических гаек в соответствующих случаях для изделий изоляционных материалов, в особенности для керамических изделий. Нерлих (Verfahren zum Befestigen von gestanzten, metallenen Muttern in entsprechenden Ausnehmungen von Isolierkörpern, insbesondere von keramischen Körpern. Nerlich Willi) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 1008184, 24.10.57

Гайки запрессовываются с помощью целого металлического изделия в полость изоляционного изделия с автоматич. изменением формы гайки в ослабленных ме-

стах и при сохранении формы прочих частей изоляционного изделия. Происходит ослабление запрессовываемых гаек, сопровождающееся деформацией полости, в которую они вставляются, с увеличением ее внешних размеров. При этом многоугольные гайки запрессовываются таким образом, что их углы деформируются с образованием закраин с ослабленным материалом. Для ослабления многоугольных гаек перед запрессовыванием на них наносятся поперечные насечки, расположенные на некотором расстоянии от их углов.

Г. Масленикова

См. также: О термич. превращении кристобалита в тридимита 60472. Определение MgO в силикатах 60665. Ионный обмен в аналитич. химии силикатов 60627

## Стекло

Редакторы О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе

61709. Газовые пузырьки в стекле. Сайто, Мотояма (Saito N., Motoyama K.), Тосиба реби, Toshiba Rev., 1957, 12, № 12, 1386—1393 (японск.; реза. англ.)

Изучая образование газовых включений (ГВ) в стекле (С), авторы пришли к следующим выводам: 1) ГВ в С могут состоять из  $N_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$  (пар), Ar и т. д.; 2) для удаления ГВ рекомендуется промывание С разб. HF (к-та) или горячим р-ром бихромата К с конц.  $H_2SO_4$  (к-та) при нагревании  $> 300^\circ$ ; промывание С к-тами  $HNO_3$  и HCl мало эффективно; 3) ГВ, абсорбированные С, состоят из  $H_2O$ , иногда из CO и  $CO_2$ .

Резюме авторов

61710. Технологическая «длина» стекла. Тушинский (Technologiczna «długość» szkła. Tuszyński Wacław). Szkło i ceramika, 1957, 8, № 11, 294—296 (польск.)

Путем расчета длительности остывания стеклянного шарика, радиусом 1 см, от т-ры, соответствующей вязкости  $10^3$  пуаз, до т-ры, соответствующей вязкости  $10^7$  пуаз (предельной т-ры формования оконного стекла на машинах Фурко), установлено, что так называемая «длина» стекла, выраженная временем остывания, зависит не только от разности т-р, но и от уд. веса и уд. теплоемкости стекла. Чем больше уд. вес и уд. теплоемкость стекла, тем более длительно время его остывания. На примерах расчета «длины» некоторых польских стекол, рассчитанной по разнице т-р между вязкостью  $10^3$  и  $10^6$ — $10^7$  пуаз и по времени остывания шарика (в 1 сек.), показано, что «длина» стекла по интервалу т-р и «длина» по времени остывания не совпадают; напр., наиболее «длинное» по интервалу т-р (глиноземистое) стекло по времени остывания является наиболее «коротким». Для прокатки важнее иметь значение «длины» стекла по длительности остывания, а не по т-ре.

С. Глебов

61711. Об ускоряющем действии сульфата аммония на процесс стекловарения. Тыкачинский И. Д., Катаев Г. В., Стекло и керамика, 1958, № 2, 4—5

Изучалось влияние  $(NH_4)_2SO_4$  на процесс стеклообразования при варке оконного стекла на содовой и содово-сульфатной шихте (Ш) и бесцел. Ш — для стекла № 13. Исследование проводилось методами дифференциального термич. и динамич. весового анализа, а также рентгенофазовым анализом отдельных спектров. В результате исследования установлено, что  $(NH_4)_2SO_4$  оказывает хим. действие на отдельные компоненты Ш и на Ш в целом, ускоряя процесс варки. Описан механизм действия  $(NH_4)_2SO_4$  на процесс стеклообразования.

И. Михайлова

61712. У...  
при пом...  
(Uberszo...  
mianem...  
mika, 19...  
Цель ра...  
ного кри...  
вого (мо...  
кошпаков...  
невыходн...  
ла, потому...  
на NaF и...  
потому, ч...  
> 10 пла...  
ные опы...  
Введение...  
полевого...  
не давало...  
ре шихты...  
соды 16, п...  
шпата 30,...  
1450° полу...  
ность пла...  
2 часа, вы...  
едания го...  
(в вес. %...  
3,0, ZnO...  
ность ~80...  
ния 0,83—...  
лее быстр...  
удалось по...  
по сравне...  
снижить с...  
выработку...  
переведен...  
стеклотар...  
и общест...  
61713. П...  
фторид...  
(Variati...  
teva sti...  
Porov...  
mater. c...  
Изучал...  
ной или...  
исходно...  
CaO 7, Na...  
вочное ко...  
криолита...  
мотных т...  
зом. Чере...  
рые анал...  
Получен...  
держаци...  
содержан...  
руют при...  
опалесци...  
Опалесци...  
держани...  
ZnO и с...  
преломле...  
коэф. пре...  
занный в...  
сцирующ...  
61714. С...  
фусс...  
fuss l...  
28—36...  
При из...  
печи (по...  
знать ка...  
идут в с...



61712. Улучшенный способ глушения стекломассы при помощи кремнефтористого натрия. Краузе (Ulepszony sposób głuszenia masy szklanej fluorokrztanem sodowym. Krauze Zenon), Szkło i ceramika, 1957, 8, № 11, 303—306 (польск.)

Цель работы — замена в стекольной шихте импортного криолита местным  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  для получения опалового (молочного) стекла для осветительных ламповых колпаков. Многие исследователи и практики считали невыгодным применение  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  как глушителя стекла, потому что он начинает разлагаться уже при  $200^\circ$  на  $\text{NaF}$  и  $\text{SiF}_4$  с улетучиванием последнего, а также потому, что стекловаренные горшки не выдерживали > 10 плавов из-за разведения их шихтой. Проведенные опыты доказали неправильность этих взглядов. Введение в шихту добавочного кол-ва  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в виде полевого шпата) способствовало стабилизации  $\text{F}_2$  и не давало ему улетучиваться. При правильном подборе шихты (в кг на 1 горшок): песка кварцевого 65, соды 16, поташа 8, извести 7,  $\text{ZnO}$  2,  $\text{KNO}_3$  2, полевого шпата 30,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  16,  $\text{NaCl}$  3 при т-ре плавки  $1420$ — $1450^\circ$  получается отличное опаловое стекло. Длительность плавки в горшковой печи 12—14 час., студки 2 часа, выработка при  $1150$ — $1200^\circ$ . Повышенного разведения горшков не наблюдается. Хим. состав стекла (в вес. %):  $\text{SiO}_2$  68,7,  $\text{R}_2\text{O}_3$  6,5,  $\text{Na}_2\text{O}$  10,3,  $\text{K}_2\text{O}$  3,8,  $\text{CaO}$  3,0,  $\text{ZnO}$  1,6,  $\text{Fe}_2$  6,1; свойства стекла: светопрозрачность ~80%, коэф. поглощения 9—11%, коэф. рассеяния 0,83—0,86, коэф. отражения 50%. Вследствие более быстрого остывания стекла, заглушенного  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , удалось повысить производительность труда на ~10%, по сравнению со стеклом на криолите, и значительно снизить себестоимость стекла. В настоящее время на выработку опалового стекла с глушителем  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  переведено 4 з-да ПНР, вырабатывающие косметич. стеклотару, сигнализационное и осветительное стекло и облицовочные плитки.

С. Глебов  
61713. Потери фтора при плавке стекол, глушенных фторидами. Тенцулеску, Попович, Мусат (Variatia pierderilor de fluor in timpul topirii la cîteva sticle opalizate cu fluoruri. Tențulescu D., Popovici P., Mușat M.), Ind. constructiilor si mater. constr., 1957, № 9, 520—522 (рум.)

Изучались потери F при плавке 6 стекол при частичной или полной замене  $\text{CaO}$  на  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{BaO}$  в исходном стекле состава (в %):  $\text{SiO}_2$  66,3,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,7,  $\text{CaO}$  7,  $\text{Na}_2\text{O}$  21. В некоторых случаях вводилось добавочное кол-во  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет  $\text{SiO}_2$ . F вводился в виде криолита. Плавка производилась при т-ре  $1300^\circ$  в шмотных тиглях в печах, обогреваемых природным газом. Через 2, 4, 6, 8, 12 и 24 часа брались пробы, которые анализировались на содержание F и цветность. Полученные диаграммы показывают, что стекла, содержащие  $\text{PbO}$ , опалесцируют при наиболее низком содержании F, равном 2,5%. Стекла с  $\text{ZnO}$  опалесцируют при миним. содержании F 3,5%. Стекла с  $\text{BaO}$  опалесцируют при миним. значении  $\text{PbO}$ , равном 4%. Опалесцирующее свойство стекла с повышенным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  лежит между стеклами с  $\text{PbO}$  или  $\text{ZnO}$  и стеклами с  $\text{BaO}$  или  $\text{CaO}$ . Повышение коэф. преломления стекол с  $\text{PbO}$  увеличивает разницу между коэф. преломления стекла и  $\text{NaF}$ , вследствие чего указанный вид стекла отличается более сильным опалесцирующим свойством.

Я. Матлис  
61714. О движении стекла в ваннах печах. Дрейфусс (Concerning the flow of glass in tanks. Dreyfuss Robert G.), J. Canad. Ceram. Soc., 1957, 26, 28—36 (англ.)

При изменении состава стекла во время работы печи (попадание бракованной шихты и т. п.) важно знать какие процессы (смешивание или замещение) идут в стекломассе и каково время их протекания.

Были изучены четыре перехода от хрусталя к янтарному стеклу на двух различных ваннах печах. Скорость развития конверсии определялась по изменению плотности. В печи с большей скоростью движения стекломассы до 80% хрусталя было удалено в смеси с янтарным стеклом при разнице их плотностей  $0,019 \text{ г/см}^3$ , а в печи с меньшей скоростью движения произошло почти полное замещение, хотя разность плотностей составляла всего  $0,009 \text{ г/см}^3$ . Большая скорость выработки при значительном различии плотностей будет вести к проникновению янтарного стекла в максим. объем и большему смешиванию. Высокая скорость выработки с малым различием плотностей будет вести к малому проникновению, однако разница в  $0,009 \text{ г/см}^3$  достаточна, чтобы янтарное стекло вытеснило хрусталь. Автор считает, что конверсия происходит в эффективной варочной зоне, где скорость движения стекла  $\geq 10\%$  от скорости выработки. Влияние конвекционных потоков и температурных условий невелико. Влияние формы печи определяет скорости потоков. Таким образом, преобладающим механизмом в ванной печи является замещение старого стекла новым.

В. Терман  
61715. Потребление угля ванной печью с протоком для выработки полого стекла. Йохман (Der Kohlenverbrauch einer Hohlglas — Durchflußwanne. Jochmann Fritz), Glas-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 12, 464—466 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлен расход тепла в небольшой ванной печи с поверхностью  $4 \text{ м}^2$  с U-образным направлением пламени. Съем стекломассы  $900 \text{ кг/м}^2$  в сутки. Т-ра плавки  $1440^\circ$ . Сравнивается потребление угля этой печью с потреблением угля в процессе студки при  $800^\circ$ . При варке стекла при  $1440^\circ$  расходуется 1,3 кг брикетов на 1 кг стекла. Для поддержания в ванной печи т-ры  $1440^\circ$  требуется 3,25 кг брикетов в 1 мин. Приведены данные о теплотворной способности различных сортов угля и брикетов.

В. Мейтина  
61716. Об увеличении эффективности ваннных стекловаренных печей. Вейнберг К. Л., Легкая пром-сть, 1958, № 2, 9—10

Автор предлагает механизировать обработку (шлифовку) огнеупорных брусков для получения строго взаимноперпендикулярных граней, что дает возможность обеспечить плотность кладки в ответственных местах стекловаренной ванной печи. В результате этого увеличится срок службы огнеупорного бруса, повысится эффективность работы печи. И. Михайлова

61717. Повышение светимости и обогащение факела в стекловаренных печах. Захариков Н. А., Рожанский А. И., Стекло и керамика, 1958, № 1, 4—9

Наиболее рациональным способом обогащения факела стекловаренных печей (СП) с целью повышения его светимости и увеличения теплоотдачи авторы считают сжигание генераторного газа с добавлением жидкого топлива (ЖТ) (мазута, торфяной или каменноугольной смолы). Использование смолы в СП дает экономии газа на 12—15%. ЖТ подается в печь водоохлаждающей паровой форсункой, установленной в поднасадочном пространстве или в вертикальном канале газового регенератора и распыляется паром при давл. 3—4 атм. Расход пара должен быть минимальным ( $0,2$ — $0,4 \text{ кг}$  на  $1 \text{ кг}$  ЖТ), и ЖТ должно подаваться в вертикальный канал регенератора горелки. Если ЖТ подается в большом кол-ве, то форсунку следует устанавливать в наднасадочном пространстве регенератора, а расход пара увеличивать до  $1,0$ — $1,2 \text{ кг}$  на  $1 \text{ кг}$  ЖТ. Установлено, что наибольшее влияние на увеличение теплопередачи дает замена газа мазутом до соотношения  $20$ — $25 \text{ г/м}^3$ . При этом увеличивался падающий на ванну прямой тепловой поток, по-

вышалось теплопоглощение и т-ра стекломассы, сокращалась длительность варки стекла, увеличивалась производительность печи. Повышение светимости факела частичной заменой газа ЖТ при одной и той же производительности печи приводила к экономии топлива на 30%. Подача мазута в кол-ве 6—12 г/мм<sup>3</sup> сократила время варки стекла на 14—28% при одновременном уменьшении уд. расхода топлива на 11—34%. При обогащении низкокалорийного торфяного газа мазутом удавалось получать в СП т-ру 1420—1500°. Средний расход мазута составлял 100 кг/час (40—50 г/мм<sup>3</sup> газа), расход условного топлива на 1 т сваренной стекломассы был равен 0,875—0,790, что давало 20—30% экономии топлива. А. Бережной

**61718. Индийский пирофиллит как огнеупор для стекловаренных печей.** Мисра, Саксена (Indian pyrophyllite as a glass furnace refractory. Misra M. L., Saxena R. R.), Refractories J., 1957, 33, № 5, 196—200 (англ.)

Пирофиллит (П) месторождения Уттар — Прадеш пластичен, легко обрабатывается, но не может быть рекомендован в качестве материала для стекловаренных печей. Тигли, изготовленные из П, хрупкие, пористые и легко разрушаются при действии расплавленной стекломассы. Удовлетворительные результаты получены для П, шамотированного при 1150° с гранулометрией: 25% (10—20 меш), 50% (< 80 меш) и добавкой 25% огнеупорной глины при т-ре обжига 1450°. Н. Година

**61719. Взаимодействие шамотного огнеупора с фторсодержащей стекломассой.** Максимова О. С., Zinātn. Saksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, 14, 195—199

Была исследована контактная зона, образовавшаяся в результате взаимодействия заглушенного фтористого стекла (в вес. %): SiO<sub>2</sub> 66,6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,0, Na<sub>2</sub>O 18,0, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,2, CaO 2,2, F 6 с шамотным стеклоприпасом (ШСП) рижского з-да «Коммунар», полученного пластич. способом (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 33,7%), после 2-недельной выдержки при 1360—1380°. ШСП имел рыхлое строение и сильно раёдался фтористым стеклом. В контактной зоне наблюдались отчетливо разделенные три слоя стекломассы: коричневатый, прозрачный и заглушенный. Содержание F в стекле уменьшалось по мере приближения к огнеупору. В контактом слое ШСП наблюдались кристаллы муллита и корунда; хорошо развитого фарфоровидного слоя не отмечено.

В. Злочевский

**61720. Опыт прессования шамотных брусьев для стекловаренных печей на 750-т фрикционном прессе.** Квитченко И. П., Огнеупоры, 1958, № 1, 35—39

Освещается опыт освоения на Семилукском з-де прессования брусьев (Б) для стекловаренных печей на 750-т фрикционном прессе; для этой цели пресс был дооборудован механизмом выталкивания, плавающей формой, устройствами для механизированной подачи массы в пресс-форму и съема отпрессованных Б. Размеры прессованного Б 503 × 402 × 303 мм, вес 132—136 кг; Б имеет четкие углы и грани, внешний вид лучше, чем у трамбованного. Пресс обслуживают 3 человека, производительность 60 Б или 8 т в смену; ожидается повышение производительности до 100 Б; работа на прессе не требует значительных усилий. Физ.-хим. показатели прессованного Б выше, чем у Б ручной трамбовки. В. Злочевский

**61721. Прессование стеклобресьев на гидравлическом прессе.** Рутман М. Ш., Миньков Д. Б., Виноградова Л. В., Огнеупоры, 1958, № 3, 106—108

Описывается опыт гидравлич. прессования каолиновых и высокоглиноземистых стеклобресьев и др. больших размеров изделий. Производительность пресса

38 брусьев в смену (~ 5 т) при обслуживании двумя рабочими. Качество прессованных брусьев улучшилось (в сравнении с трамбованными). Рекомендуется оснастить огнеупорную пром-сть мощными гидравлич. прессами для массового выпуска стеклобресьев.

Н. Михайлова

**61722. Прочность отожженного и закаленного стекла.** Браун, Эллис (The strength of annealed and heat-treated glass. Brown F. G. J., Ellis J. Aeronaut. Res. Council Repts and Mem., 1957, № 3008, 37 pp., ill.) (англ.)

Излагаются статистич. методы выбора допустимых расчетных напряжений в закаленном (ЗС) и отожженном стекле (ОС), применяемом в военной авиации. Значительное увеличение прочности (П) ЗС можно достигнуть улучшенным контролем процессов тепловой обработки. Хим. защита поверхности стекол (С) повышает П как ОС, так и ЗС. Потенциальные выгоды от закалки С невелики по сравнению с теми, которые можно получить улучшением контроля процессов термич. обработки. Коэф. вариации П ОС достигает 25%; в 100 образцах ОС могут содержаться отдельные образцы, отличающиеся друг от друга по значению П в 4 раза. Суммарная ошибка при определении П ЗС составляет < 7%. Установленные экспериментально отклонения значений П ЗС являются суммой отклонений внутренней П его и остаточных напряжений сжатия ЗС. Внутренняя П ЗС неизвестна и ее трудно определить, но она может отличаться от П ОС, так как при тепловой обработке можно устранить имеющиеся на поверхности С трещины. Кроме того, при быстром охлаждении С сохраняется его атомная структура, отличная от таковой медленно охлажд. С. Голландом и Тернером было установлено, что отжи С в течение 6 час. при 570° только частично устраняет поверхностные трещины; поэтому при закалке в течение нескольких минут они считают маловероятными изменение величины трещин. Трудно также предположить, чтобы изменения атомной структуры быстро охлажд. С могли быть основной причиной изменения его П. Для данного типа стекла и режима закалки, по-видимому, не существует строгого соответствия между внутренней П ЗС и его остаточными напряжениями сжатия. Средняя кажущаяся прочность на разрыв ЗС, применяемого для изготовления авиационного триплекса, равна 1760 кг/см<sup>2</sup>. Установленные английским стандартом допустимые расчетные напряжения в стеклянных панелях военных самолетов составляют 316 кг/см<sup>2</sup> для ЗС и 5,6 кг/см<sup>2</sup> для ОС. Обсуждается влияние т-ры, длительности нагружения, переменных нагрузок, толщины образцов и других факторов на изменения ПС. А. Бережной

**61723. Теория закалки стекла и ее практическое применение.** Делич, Йованович, Ристич (Teorija kaljenja stakla i njena praktična primena. Deliĉ Dejan, Jovanović Milutin, Ristić Momčilo), Tehnika, 1957, 12, № 10, Hem. ind., 11, № 10, 153—158 (сербо-хорв.; рез. франц.)

На основании литературных данных и теории закалки (З) стекла (С), разработанной Г. М. Бартевым, рассматриваются следующие вопросы: основные понятия механизма З; З пластинки С при ее симметричном охлаждении по определенному режиму; методы расчета (ф-лы и таблицы) коэф. теплопередачи и оптимальных т-р З плоских образцов С. Приведен пример конкретного применения теории З на основе расчетов, полученных из практич. данных. С. Йоффе

**61724. Химическая полировка хрустальных изделий.** Скорняков М. М., Стекло и керамика, 1958, № 2, 18—20

Изучалась пригодность смеси к-т HF и HNO<sub>3</sub> для полировки (П) стекла. На образцы Pb-стекла состава



(в %):  $\text{SiO}_2$  57,  $\text{PbO}$  25,  $\text{BaO}$  3,  $\text{K}_2\text{O}$  11,  $\text{Na}_2\text{O}$  4 и  $\text{As}_2\text{O}_3$  0,5, размером  $5 \times 3 \times 0,2$  см, наносили узоры алмазной грани электрокорундовым кругом. Хим. П производили при  $20^\circ$ . Образцы погружали в смесь к-т 20, 40 и 60 раз на время 2, 4 и 10 сек. и затем промывали водой при  $20^\circ$  в течение 5 сек. Опытные составы смесей  $\text{HF}$  ( $\gamma$  1,13) и  $\text{HNO}_3$  ( $\gamma$  1,43) и результаты опытов приведены в таблице. Описаны результаты визуальных наблюдений образцов при П. Установлено, что смеси  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$ , особенно разб. водой, целесообразно применять для уменьшения толщины стекла, вытравления рисунков и т. д., когда требуется сохранить прозрачность стекла. И. Михайлова

61725. Некоторые механические и термические испытания армированного стекла. Куомо (Alcune prove meccaniche e termiche su vetri retinati. Cuomo Salvatore), *Vetro e silic.*, 1957, 2, № 5, 3—22 (итал.)

В исследовательском центре противопожарной службы (Италия) были проведены некоторые механич. и термич. испытания прокатанного листового армированного стекла (С) с квадратной (I) и гексагональной (II) арматурной сеткой из железной проволоки диам. 0,5 мм; толщина С 6,5 мм, размеры листов  $0,6 \times 0,6$  и  $0,6 \times 1,8$  м; кроме того было испытано узорчатое прокатанное С без арматуры (III) толщиной 5 мм, весом  $\sim 12,5$  кг/м<sup>2</sup>. Определялись прочность на удар, сопротивление статич. и динамич. изгибу. Отношение энергии удара при разрушении к площади поперечного сечения трещин оказалось равным (в кг/см<sup>2</sup>): для I 0,72—0,89, II 0,109—0,67, III 0,49. Результаты испытания С на статич. изгиб (кг/см<sup>2</sup>): I 134, II 181, III 139; рассчитанный по этим данным модуль упругости  $E$  (в  $10^4$  кг/см<sup>2</sup>): I 76, II 79, III 71. С I обнаружилось высокую стойкость к пульсирующим изгибающим усилиям. Термич. испытания заключались в радиационном нагреве листов С  $0,6 \times 0,6$  м электроизлучателем с т-рой  $600^\circ$  с расстояния 15 см. При этих испытаниях все виды С растрескивались, причем начало растрескивания наблюдалось (в минутах от начала нагревания): для III — через 2, для I — через 3, для II — через 5. Кроме того, листы С  $0,6 \times 1,8$  м подвергались прямому воздействию пламени с фиксацией т-р С, при которых наблюдается появление трещин, и поведения С в течение 5—32 мин. В результате испытаний армированное С с гексагональной сеткой II признано пожароустойчивым и способным препятствовать распространению пламени и дыма. С III для этой цели не подходит. С. Глебов

61726. Стекловолокно для армированных пластиков. Андерсон (Clasfiber för armerad plast. Anderson Hans), *Plastvärlden*, 1957, 7, № 12, 611—616, 619 (шведск.)

Обзор. Библ. 9 назв.

К. Г. Герцфельд

61727. Стекловолокно и материалы на его основе. Асланова М. С., *Хим. наука и пром-сть*, 1958, 3, № 1, 72—76

Обзор свойств стекловолокна (СВ) на основании ряда работ советских и зарубежных исследователей. Рассматриваются механич., хим., электрич., физ. свойства СВ. Сообщается о произ-ве непрерывного и штапельного СВ и о применении стеклянной ткани (СТ) в электротехнике; СТ в сочетании с полиэфирными, эпоксидами, фенольными и кремнийорганич. смолами применяется как конструкционный материал, заменяющий металлы. СТ, пропитанные битумами и смолами, используются как гидроизоляционный и нефтестроительный материал при строительстве нефтепроводов. Библ. 15 назв. И. Михайлова

61728. Прогресс и новые направления в производстве оптических стекол. Коцик (Pokrok a nové

směry ve výrobě optických skel. Kocík Jiří), *Sklář a keramik*, 1956, 6, № 12, 294—297 (чешск.)

Обзор истории произ-ва оптич. стекол. Библ. 13 назв.

В. Роговцев

61729. Стекла с окисью теллура. Имаока Минаору, Сатакэ Иккэн, Сайсан кэнкю, *Monthly J. Inst. Industr. Sci. Univ. Tokyo*, 1957, 9, № 12, 505—509 (японск.)

Изучались коэф. расширения и т-ра размягчения стекол систем  $\text{TeO}_2$ — $\text{PbO}$ — $\text{PbF}_2$  и  $\text{TeO}_2$ — $\text{CdO}$ — $\text{PbO}$ — $\text{PbF}_2$ ; показатель преломления, число Аббе и уд. вес стекол систем  $\text{TeO}_2$ — $\text{PbO}$ — $\text{PbF}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ — $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{PbO}$ ,  $\text{TeO}_2$ — $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}$ ,  $\text{TeO}_2$ — $\text{WO}_3$ — $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{TeO}_2$ — $\text{WO}_3$ — $\text{PbO}$ — $\text{PbF}_2$ ; диэлектрич. постоянная стекол системы  $\text{TeO}_2$ — $\text{BaO}$  и  $\text{TeO}_2$ — $\text{PbO}$ — $\text{PbF}_2$ . М. Гусев

61730. К вопросу об изучении механических свойств и термостойкости смотровых стекол. Крупауэр (Příspěvek ke studiu tlakové a tepelné odolnosti zorných skel. Krupaer Kamil), *Chem. průmysl*, 1957, 7, № 11, 607—609 (чешск.)

Было проведено исследование механич. свойств плоских круглых смотровых стекол (С), диам. 215, 265 и 315 мм, в зависимости от давления (1—7 атм) и толщины (8—20 мм) и термостойкости при нагревании и быстром охлаждении. Хим состав С (в вес. %):  $\text{SiO}_2$  73,7,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,83,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,035,  $\text{CaO}$  6,4,  $\text{MgO}$  0,04,  $\text{Na}_2\text{O}$  +  $\text{K}_2\text{O}$  18,02,  $\text{SO}_3$  0,22,  $\text{Cl}$  0,1,  $\text{As}_2\text{O}_3$  0,6. Круглые С предварительно проверяли при помощи полярископа для установления равномерности распределения в них напряжений, а затем зажимали в резиновое кольцо, накачивали ручным поршневым насосом воду, повышая давление со скоростью 4 атм/мин, до появления на С трещины. Результаты опытов нанесены на диаграммы в координатах: давление — толщина С (при одном и том же диаметре); выведена зависимость:  $\sigma_{из} = 200 + 160 (1,5 - t)^2$ , где  $t$  — толщина С в пределах до 1,5 см. При увеличении диаметра С его механич. прочность снижается. Испытание термостойкости показало, что С выдерживают без разрушения перепад т-р  $45 \pm 5^\circ$ ; допустимая скорость нагрева зависит от их толщины С: при 8 мм она составляет  $12^\circ$  в 1 мин., при 20 мм  $2^\circ$  в 1 мин. С. Глебов

61731. Термостойкие стекла «пирексил». Китайгородский И. И., Блинов В. А., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 2, 351—353

В Московском хим.-технол. ин-те получено по новому методу, минуя стадию выщелачивания стекла (С) и его повторную термич. обработку, С «пирексил», по своим свойствам и составу аналогичное С «викор». Исходным С являлось боросиликатное С типа «пирекс», в составе которого  $\text{B}_2\text{O}_3$  заменялась на  $\text{SiO}_2$ ; содержание  $\text{SiO}_2$  изменялось от 80 до 94%. Для варки опытных С использовался высокодисперсный кварцевый песок с тониной помола 20—1 м и х. ч. материалы. Подробно описаны условия варки опытных С, приведены составы и коэф. расширения исследованных С. Рекомендуются для произ-ва составы С №№ 186, 192, 212 (коэф. расширения С  $25 \cdot 10^{-7}$ ,  $21,8 \cdot 10^{-7}$ ,  $16,9 \cdot 10^{-7}$ ). В Государственном оптическом ин-те проведена полупроизводственная варка С КС-192, показавшего вполне удовлетворительные результаты. И. Михайлов

61732. Об искусственном горном хрустале. Йода Хироси, Данси когё, *Electronician*, 1957, 6, № 17, 1—8 (японск.)

Дана историч. справка о получении искусств. горного хрустала (ГХ) и описаны опыты по получению его в Японии и других странах. Приведено сравнение физ. свойств искусств. и природного ГХ и указаны области его применения. М. Гусев

61733. Итоги работы стекольной промышленности Российской Федерации за 1956 г. и о мерах по обеспечению выполнения плана 1957 г. Германов

А. Н., Тр. Сессии актива работников стекольн. пром-сти РСФСР, М., Промстройиздат, 1957, 6—19

61734. Из практики работы с низкотемпературными эмалями. Татл (Additional plant experience with low temperature porcelain enameling. Tuttle George N.), Internat. Enamelist, 1958, 7, № 1, 27, 31 (англ.)

3-д выпускает грифельные доски, архитектурные панели и осветительную арматуру, покрытые низкотемпературными эмалями. Используется эмалировочная и холоднокатаная сталь разных толщин. Подготовка металла производится путем травления обычными способами. Применяется никелевая обработка. Нанесение эмали производится пульверизацией. Т-ра обжига грунта 725°, покровной эмали 680—725°. Для обжига построена спец. печь с корундовым муфелем общей длиной 57 м, длина зоны обжига 9,5 м. Муфель обогревается снаружи 6 газовыми горелками снизу и на боковых его стенках имеются электр. нагреватели.

М. Серебрякова

61735. Покрытие изделий силикатной эмалью на заводе компании Frigidaire of Canada. Джонсон (Vitreous enamelling at Frigidaire of Canada. Johnson F. D.), Prod. Finish, 1957, 10, № 9, 62—70 (англ.)

Подробное описание технологии. В. Мискинянц

61736. Эмалирование алюминиевых плиток. Джонсен (Porcelain enamel on aluminum tile. Jensen C. J.), Internat. Enamelist, 1958, 7, № 1, 28, 31 (англ.)

Преимуществами алюминиевых эмалированных плиток (АП) перед керамич. являются малый вес (легче в 5—8 раз), возможность изготовлять плитки больших размеров и разнообразных расцветок, отсутствие растрескивания при монтаже. Несколько меньшая хим. устойчивость и твердость цапанания АП все же вполне достаточны для строительных целей. В настоящее время произ-во АП расширяется.

М. Серебрякова

61737. Заводские опыты по фарфоровидным эмалям для алюминия. Прайт (Plant experiences with porcelain enamel on aluminium. Pratt Donald S.), Clay Prod. News and Ceram. Rec., 1955, 28, № 11, 14 (англ.)

Рекомендуются способы подготовки алюминия и его сплавов перед эмалированием: шлифовка поверхности (при наличии глубоких царапин), пескоструйная обработка мест сварки, термич. и хим. обезжиривание, травление, обработка в р-ре щел. хроматов. Приведены соображения относительно условий нанесения шликера, обжига эмалевых покрытий на алюминии.

В. Баландина

61738. Эмалирование алюминированной стали. Самс (Enameling of aluminum coated steel. Sams J. E.), Internat. Enamelist, 1958, 7, № 1, 18—19, 30 (англ.)

Преимуществами алюминированной стали (АС) как металла для эмалирования являются высокая механич. прочность в сочетании с устойчивостью к коррозии на эмалированной стороне изделия, возможность эмалирования при низких т-рах, устойчивость к термич. воздействиям, отсутствие коробления при одностороннем эмалировании. АС изготовляют разных толщин от 0,7 до 2,0 мм. Толщина слоя алюминия 0,05 мм с каждой стороны, при применении для алюминирования сплава Al-Si толщина слоя 0,025 мм. Для получения АС ленту малоуглеродистой стали с чистой поверхностью пропускают через ванну с расплавом Al. Из АС можно изготовлять различные изделия, в том числе сварные, соблюдая известные предосторожности, чтобы не повредить довольно мягкий слой Al. Перед эмалированием удаляют жир с поверхности АС, а затем подвергают АС либо очистке в спец. щел. р-ре очистителя при 82° 5 мин., либо предварительному обжигу при т-ре несколько выше т-ры обжига эмали.

Для эмалирования используют те же эмали, что и для Al, несмотря на то, что коэф. термич. расширения АС ниже, чем Al, и приближается к таковому стали. Имеются и составы с более низким коэф. расширения. Толщина эмалевого покрытия 0,05—0,075 мм. Т-ра обжига для АС, покрытой чистым Al, должна быть не выше 480°, так как при более высокой т-ре уменьшается прочность связи металлич. покрытия со сталью.

М. Серебрякова

61739 П. Удаление железа из кварцевого песка и из стенок горшка при плавке стекла, пропускающего ультрафиолетовые лучи. Фудзика Акиюки. Японск. пат. 3532, 14.05.56

Горшок с кварцевым песком помещают в печь, термически закрывают и нагревают при т-ре > 1200° в восстановительной атмосфере, применяя в качестве дополнительного восстановителя органич. в-во, имеющее ф-лу  $C_m(H_2O)_n$ , которым предварительно смачиваются стенки тигля и кварцевый песок. При этом железо, содержащееся в песке, восстанавливается. Затем в печь вдувают газообразный хлор, в результате чего железо удаляется из песка в виде хлорида. После этого печь продувают инертным газом — азотом и окончательно удаляют остатки хлористого железа и хлора. Приведено описание установки. М. Гусев

61740 П. Материал с высоким коэффициентом преломления. Меркер (Refractive material. Merker Leon) [National Lead Co.]. Пат. США 2764490, 25.09.56

Патентуется способ получения монокристаллов титаната Sr в виде стеклообразных заготовок (3), обладающих высоким коэф. светопреломления ( $\sim 2,4$ ) и низким коэф. дисперсии ( $\sim 13$ ), применяемых для произ-ва оптич. линз и призм для сильных увеличений, а также для использования в качестве искусств. драгоценных камней. 3 получают различных цветов, от бесцветного или желтого до голубого и темно-голубого. 3 изготовляют методом выращивания кристалла из расплава. Порошкообразный титанат Sr вводят в поток  $O_2$ , который окружается потоком  $H_2$ , создавая пламя (2080—2150°) с центральным окислительным конусом. В результате чего происходит расплавление порошка и последующая кристаллизация с получением монокристалла титаната Sr в виде 3. Предусматривается последующая термообработка 3 в окислительной среде при 650—1750°. Для окрашивания 3 в различные цвета применяют смесь порошков титаната Sr с 0,005—3 вес. % окислов Mo, W или U. Приводится таблица получаемых окрасок в зависимости от окисла и его кол-ва.

В. Злочевский

61741 П. Способ обработки и станок для получения плоских или изогнутых крышек и т. п. из стекла путем центрифугирования. Эйххорн (Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von flachen oder flach gewölbten Deckeln od. dgl. aus Glas durch Schleudern. Eichhorn Karl) [Glaswerk Wertheim Geräte für Wissenschaft u. Technik]. Пат. ФРГ 953555, 6.12.56

Предложена конструкция станка для получения плоских или изогнутых круглых крышек из стекла путем центрифугирования. Порция расплавленного стекла помещается в центр вращающейся формы и растекается до ее краев. Сверху форма закрывается опускающейся пластинкой, которая помогает формированию раптов. Центральная разъемная часть формы с углублением является сменной и служит для охлаждения стекломассы. Для получения крышек с тубусами форма может быть снабжена снизу трубкой с отсосом воздуха и сверху пуансоном, входящим в центральное отверстие.

Ю. Шмидт

61742 П. Способ нанесения и составы растворов для получения декоративного стекла. Герлак (Process



and compositions for producing glass ornamentation. Gerlach Chester E. Rex). Пат. США 2757473, 7.08.56

Для получения декоративного красочного покрытия на прозрачные изделия на их поверхность наносят смоченную водой с добавкой хлористого олова, краситель с алкидной смолой. Лист стекла погружается в р-р, причем на поверхности стекла осаждается слой красителя, который затем подсушивается, обрабатывается р-ром хлористого олова и серебрится. Возможно дополнительное покрытие слоем меди. Красители наносятся из сосуда с узким носиком для получения нужного рисунка, а также с помощью острого стержня, шелковой сетки или трафарета. Для облегчения этого процесса к красителю добавляют  $\text{CCl}_4$ . Возможно нанесение серебряного слоя крапичками, что создает дополнительные эффекты. Приведены примеры составов наносимых красителей и р-ра для серебрения.

Ю. Шмидт  
61743 П. Метод получения покрытий из двуокиси титана. Бринсмейд, Кинан, Кох, Парсонс (Method of producing titanium dioxide coatings. Brinsmaid Doris S., Keenan William J., Koch George J., Parsons William F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2784115, 5.03.57

Для нанесения на стеклянные оптич. детали тонких прозрачных отражающих пленок  $\text{TiO}_2$ , обладающих высоким показателем преломления, предложен способ испарения металл.  $\text{Ti}$  в вакуумной установке при давл.  $\text{O}_2$   $2 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$  мм. Слой  $\text{TiO}_2$  можно чередовать с  $\text{MgF}_2$ , имеющим низкий показатель преломления. Во время нанесения в установку непрерывно подводится  $\text{O}_2$ , чтобы компенсировать уменьшение давления его за счет р-ции с  $\text{Ti}$ . Приведена схема установки, дан способ расчета наиболее благоприятного расстояния деталей от испаряемого  $\text{Ti}$  при данном давлении  $\text{O}_2$ .

М. Серебрякова  
61744 П. Способ получения тонкого стекловидного волокна непосредственно из шихты, отформованной под давлением в штабике (Procédé de production de fibres de verre très fines par effilochage d'une baguette formée par extrusion) [Gustin-Bacon Manufacturing Co.]. Франц. пат. 1127827, 26.12.56

Предлагаемый способ получения тонкого стекловолокна (СВ) отличается тем, что СВ образуется непосредственно из шихты (Ш). Для этой цели тонкоизмельченные и тщательно перемешанные компоненты Ш подаются в бункер, из которого Ш поступает на заключенный в трубу червячный винт, формирующий Ш под большим давлением в непрерывные штабики или стержни, выходящие из узкого мундштука. Непосредственно перед выходом из мундштука Ш (до ее формования в штабик) предварительно нагревается индукционным или др. способом. После выхода из мундштука штабик попадает в струю горячего газа, под действием которого происходит расплавление тонкого поверхностного слоя штабика и раздув этого слоя в виде тончайшего СВ. Преимущество предлагаемого способа заключается в том, что в произ-ве СВ отпадает необходимость в процессах предварительной плавки стекла и формования из него штабиков или вытягивания прубого волокна для получения из последнего тонких волокон. Для склейки компонентов Ш применяют различные связующие в-ва. Полученные волокна собираются непосредственно после их выхода из газовой струи и склеиваются соответствующей смолой в ленту.

С. Иофе

61745 П. Аппаратура для формования стеклянных волокон. Сталого (Apparatus for forming mineral fibers. Stalogo Charles J.) [Owens-Corning Fiberglass Corp.]. Пат. США 2775850, 1. 01. 57

Предлагается конструкция фильерной рамки для

вытягивания стеклянного волокна, при которой расплавленное стекло не растекается по дну лодочки. Фильерная пластина имеет в нижней части по всей длине и в поперечном направлении ряд параллельных выступов, расположенных на нижней поверхности дна. Боковые стенки каждого из этих выступов расширяются кверху, что способствует рассеиванию тепла и препятствует растеканию стекла между фильерами, отверстия которых просверлены в указанных выступах.

С. Иофе

61746 П. Материал для обработки стеклянных волокон в целях улучшения адгезии к ним смол. Готфурхт (Product for treating glass fibers for improving the adhesion of resins thereto. Gottfurcht Adolph) [L—O—F Glass Fibers Co.]. Пат. США 2763629, 18.09.56

Предлагается обработка стеклянного волокна (СВ) для повышения адгезии к нему полиэфирных смол. Такая обработка имеет также целью сохранить высокую адгезию смол к СВ при повышенной влажности и действии воды, а также увеличить прочность армированных стеклопластиков. Обработка производится в процессе получения СВ и должна обеспечить нанесение замасливателя, не препятствующего отверждению смолы. Для обработки СВ применяются стойкие р-ры алко силанов, содержащего радикал, взятый из группы, состоящей из винилового,  $\alpha$ -хлорвинилового и  $\beta$ -хлорвинилового радикалов, связанных с кремнием не менее, чем двумя алкоксигруппами; рН р-ра составляет 3—11 в зависимости от применяемой смолы и состава стекла.

С. Иофе

61747 П. Аппарат для вытягивания волокна из расплава минерала (1 omdannelse af smeltet mineraluld dannende råmateriale til fibermateriale) [Johns-Manville Corp.]. Датск. пат. 84082, 16.12.57

Аппарат для вытягивания волокна из расплава с целью получения минер. шерсти состоит из 4 барабанов (Б), вращающихся в одном направлении с одинаковой (2400—5400 м/мин) скоростью и установленных в одной плоскости осями к вершинам углов квадрата, с небольшими зазорами между смежными Б. Каждый Б представляет собой плоский обод с образующей, имеющей форму наклонного Z, причем выступ обода одного Б входит в углубление обода соседнего Б. Расплав стекает на обод первого Б, оттуда переходит последовательно на ободы остальных трех и вытягивается в волокно под действием центробежной силы, создаваемой вращением Б.

К. Герцфельд

61748 П. Производство неорганического волокна. Хорин Таро, Маэсима Кэйити. Японск. пат. 3320, 7.05.56

При выплавке никеля из руды к последней добавляют фосфориты, причем получается шлак, содержащий соединения фосфора. Из этого шлака вырабатывают волокно, которое обрабатывают затем слабой к-той. Пример. Смесь готовится из 100 кг никелевой руды состава (в %): Ni 3,2, Fe 8,  $\text{MgO}$  24,  $\text{SiO}_2$  40, 50 кг фосфоритов (содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  37,03%), 20 кг гипса и 40 кг кокса. Эта смесь плавится в течение 3 час. при 1200—1400° с подачей дутья под давл. 2000—4000 мм вод. ст. После извлечения никелевого штейна получается шлак, из которого изготавливают волокно, которое становится мягким и эластичным после обработки в течение 10 мин. 5%-ной лимонной к-той. М. Г.

61749 П. Способ нанесения малых отражающих стеклянных шариков на эмалированные панели из листовой стали или других аналогичных металлов (Procédé pour l'application de minuscules sphères réfléchives (billes de verre) sur des panneaux en émail vitrifié, sur tôle d'acier ou autres métaux analogues) [André-Albert Laborde, Georges-Pierre Laborde]. Франц. пат. 1132080, 5.03.57

На эмалированную панель способом шелковой сетки наносится паста, которая при нагревании сплавляется в виде стекла. На полученный таким образом рисунок или надпись напыляют стеклянные шарики. Панель обжигают при 500—900°. Отражательная способность повышается, если вместе со стеклянными шариками напылять порошок никеля в небольших кол-вах.

М. Серебрякова  
61750 П. Усовершенствование печей (Perfectionnements aux fours) [Ferro Enamels Ltd]. Франц. пат. 1131498, 21.02.57

Предлагается устройство для уменьшения потерь тепла и предотвращения попадания на изделия окислы, пыли и других загрязнений через верхнюю щель конвейерной эмалировочной печи. В верхней части свода к огнеупорным блокам, обрамляющим щель, крепятся при помощи жароупорных деталей рельсы, проходящие над сводом. По этим рельсам перемещаются пластины, закрывающие щель снаружи. Пластины соединены со стержнями, служащими для подвешивания изделий. На внутренней стороне блоков имеются углубления, в которых создается воздушный заслон, уменьшающий потери тепла за счет конвекции. Щель сужена кверху, так что движущиеся металлич. детали проходят над огнеупорными блоками, имеющими скос. С обеих сторон имеются отверстия для удаления осыпавшейся окислы и пыли.

М. Серебрякова

См. также: Спектры отражения в продуктах кристаллизации стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  60077. Спектры поглощения в стеклах 60081

### Вязущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев

61751. Вопросы снижения себестоимости извести в Белорусской ССР. Беляй К. И., Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов. БССР, 1957, вып. 6, 10—27

61752. Комбинированная установка для помола и гашения извести. (По материалам типового проектирования). Зенович В. И., Танский В. В., Новая техн. и передов. опыт в стр-ве, 1957, № 12, 21—24

61753. Увеличение производства извести на предприятии «Синая». Стан (Cum a fost dublată producția de var în cuptoarele de la Sinaia. Stan I.), Ind. construcțiilor și mater. constr., 1957, № 10, 586—587 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

61754. Получение искусственных прочных камней из котельного шлака и извести путем прессования. Лациу, Веа (Pietre artificiale de rezistență din zgură de cazan și var gras obținute prin compactizare. Lațiu Emil, Veza Nicolae), Bul. științ. și tehn. Inst. politehn. Timișoara, 1956, 1, № 2, 313—320 (рум.; рез. франц., русск.)

Путем прессования смеси из извести и котельного шлака, с добавлением необходимого кол-ва воды, можно получать блоки с прочностью на сжатие до 100 кг/см<sup>2</sup>.

А. Пантелеев

61755. Гипсовая промышленность Германской Демократической Республики. Сикора (Przemysł gipsowy w Niemieckiej Republice Demokratycznej. Sikora Józef), Cement. Warno. Gips, 1958, 14, № 1, 11—17 (польск.)

61756. Производство формовочного гипса в Германской Демократической Республике. Ланшин П. В., Тр. Совещания по произ-ву формовочн. гипса и его применению в различн. отраслях пром-сти. М., Промстройиздат, 1957, 96—114

Приведены технологич. схемы, описаны технологич. процессы, оборудование и контроль произ-ва.

М. Степанова

61757. Производство высокопрочного штукатурного гипса. IV. Влияние формы и размеров кристаллов исходного гипса. Мицуки, Кита (Mitsuki Chikara, Kita Masayoshi), Nagoya korē gidaō sūken sū hōkoku, Repts Govt Industr. Res. Inst., Nagoya, 1956, 5, № 1, 32—41, 4 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что призматич. кристаллы полугидрата, полученного при автоклавной обработке, образуются не из крупных кристаллов исходного гипса, а из микрокристаллов. Установлена взаимосвязь между формой и размером кристаллов гипса и свойствами полученного из него полугидрата.

М. Степанова

61758. Модернизация производства цемента. Валушек (Modernisace cementáren. Valoušek S.), Stavivo, 1958, 36, № 2, 54—57 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Приведен обзор мероприятий по модернизации отдельных стадий цементного произ-ва. Рассмотрены вопросы разработки транспортировки сырья, подготовки и размола материалов, гомогенизации смеси, обжига, помола клинкера и добавок и контроля качества продукта, вопросы внутривозовского транспорта, автоматизации произ-ва, электрооборудования и эффективного обеспыливания.

Из резюме автора

61759. Обогащение глины на Кричевском цементном заводе. Кипце С. Б., Бурганский Л. И., Цемент, 1958, № 1, 24—26

61760. Некоторые цементы и их применение. Форсайт (Some cements and their uses. Forsyth James), Hospital Engr, 1958, 12, № 1, 2—6 (англ.)

Описываются различные виды вяжущих с органич. добавками, их свойства и области применения. Из добавок рекомендуются следующие: животный клей, казеин, растительные белки, крахмальный клей, кровяная клейковина, синтетич. смолы.

Б. Левман

61761. Автоматический прибор для определения сроков схватывания цементов. Пападакис, Минербе (Un appareil automatique de mesure du temps de prise des ciments. Papadakis M., Minerbe M.), Rev. mater. constr. et trav. publics, 1957, № 505, 287—289 (франц.)

Приведена принципиальная схема и описание прибора для одновременного испытания четырех цементов. Иглы прибора периодически поднимаются и опускаются. После подъема игл подставка с чашками, в которых находится цементное тесто, поворачивается на угол 8°. Регистрация глубины погружения игл записывается автоматически на вращающемся барабане.

И. Смирнова

61762. Калориметр для определения теплоты гидратации цемента методом растворения. Статистическое исследование. Пизелли (Il calorimetro a soluzione nella misura del calore di idratazione del cemento. Studio statistico. Piselli Francesco), Ind. Ital. cemento, 1957, 27, № 11, 265—273 (итал.)

Рассмотрена точность способа, нормированного ASTM в 1952 г. Точность определения теплоты гидратации портланд-цемента составляет 8—10%. Для пуццоланового цемента разброс равен 4% при определении теплоты растворения гидратированного цемента и 0,58% для исходного цемента. Тонкость измельчения цемента не влияет на результаты определения теплот растворения.

И. Смирнова

61763. Мельницы для цементной промышленности. Вальдер (Moulin pour l'industrie du ciment. Walder E), Rev. polytechn., 1957, 59, № 1127, 9765—9769 (франц.)

Описана конструкция двухкамерной шаровой мельницы для помола цементного клинкера и сырьевых ма-



терналов, работающей по замкнутому циклу. Камеры мельницы укороченные. Отмечаются следующие ее преимущества: простота конструкции, невысокий расход энергии, небольшой износ камер, постоянство качества цемента, отсутствие необходимости замены шаров при помоле спец. цементов. И. Смирнова

61764. Микроскопическое исследование клинкера в Исследовательском центре по изучению гидравлических вяжущих. Алегр, Терье (La microscopie du clinker au Centre d'études des liants hydrauliques. Alègre Rene, Terrier Pierre), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 501, 165—180 (франц.; реэ. англ.)

Обзорная статья, в которой рассмотрены способы изготовления шлифов из цементного клинкера для микроскопий, исследований в отраженном свете. Описана методика макро- и микроскопич. исследований промышленных клинкеров. Приведены микрофотографии наиболее часто встречающихся клинкерных минералов и их видоизменений под влиянием различных факторов. Приведена методика определения колич. минералогич. состава клинкеров. И. Смирнова

61765. Потребление энергии на цементном заводе. Лорди (Cement plant power. Lordi Anthony C.), Westinghouse Engr, 1957, 17, № 5, 147—151 (англ.)

61766. Расчетный метод определения плотности шлама по поглощению  $\gamma$ -излучения. Гольдин М. Л., Цемент, 1957, № 6, 21—24

Изложена методика и приведен пример расчета.

М. Степанова  
61767. Зола как разбавитель цемента. Черкасов Н. А., Тр. Дальневосточн. политехн. ин-та, 1957, 46, № 14, 1—13

Изучено влияние золы ТЭЦ (ЗТ) на качество цемента. Применялась ЗТ углей Александрийского месторождения. Установлено, что для образцов 28-дневного хранения на портланд-цементе (ПЦ) с содержанием до 50% ЗТ, испытанных в пластичных р-рах, снижение активности в среднем прямо пропорционально введенной добавке. При добавлении к ПЦ 60% и более ЗТ снижение активности превосходит процент введенной добавки. В длительные сроки хранения образцов пропорциональная зависимость между кол-вом ЗТ и активностью полученного вяжущего сохраняется лишь для образцов воздушного хранения. Образцы водн. режима хранения твердеют более интенсивно, чем образцы на «чистом» ПЦ, достигая в некоторых случаях прочности образцов на ПЦ. Разбавление шлакопортланд-цементов неэффективно, ибо они резко снижают свою активность. Добавление к цементно-золяным вяжущим  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при твердении образцов в воздушных условиях значительно повысило их прочность. При водн. хранении этот эффект имеет место лишь в начальные (до 9 месяцев) сроки твердения. В длительные сроки (свыше 9 месяцев) образцы без добавок приобретают большую прочность, чем образцы с добавками. При испытании на морозостойкость установлено: добавка до 30% ЗТ не сказывается на морозостойкости добавка 50% снижает морозостойкость. Б. Варшал

61768. Исследование гидравлических свойств гранулированных доменных шлаков. Часть II. Исследование синтетических стекловидных шлаков в системе  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  позволяет получить новые данные для цементного производства. Танака (Research on the hydraulic properties of granulated blast furnace slag. Part II. Studies on the synthetic glassy slags in the system  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  reveal new data for cement manufacturers. Tanaka Taro), Rock Prod., 1956, 59, № 7, 106, 108, 110 (англ.)

Исследовались образцы 77 синтетич. шлаков, не содержащих никаких компонентов, кроме 3 основных:

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$ . Определялись содержание стекла в шлаках, их уд. вес и прочностные свойства в зависимости от хим. состава. Сырьевые смеси с точкой плавления  $<1700^\circ$  дали полностью застеклованный шлак, в то время как расплавы с более высокой точкой плавления содержали некоторое кол-во кристаллич. образований. Для испытания прочности были изготовлены образцы из смеси исследованных шлаков и портланд-цемента в соотношении 80:20. Наилучшие результаты дали смеси со шлаками следующего состава (в %):  $\text{CaO}$  51,60,  $\text{SiO}_2$  31,82,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  16,58. Прочность этих смесей составляла 96% от прочности исходного портланд-цемента. Скрытая гидравлич. активность шлаков зависит от специфич. свойств содержащейся в них стекловидной фазы. Б. Левман

61769. Осмотическое давление в цементном камне бетонных конструкций. Колокольников В. С., Тр. Моск. ин-та инж. гор. стр-ва, 1957, сб. 7, 105—114

Осмотическое давление в цементном камне вызывает в нем появление растягивающих напряжений. Скорость изменения осмотич. давления (ОД) является одним из показателей процессов гидратации цемента и структурообразования цементного камня. Изложена методика измерения ОД. М. Маянц

61770. Расчет соотношения заполнителей и цемента в бетоне. Пань Инь-чжун, Шуйли фадянь, 1958, № 1, 30—33 (кит.)

61771. К вопросу о сцеплении цементного камня с поверхностью заполнителей из различных горных пород. Куницкий Л. С., Тр. Среднеаз. н.-и. ин-та ирригации, 1957, вып. 90, 99—103

Минералогический состав заполнителя оказывает влияние на прочность бетона, если этим составом обуславливается степень пористости зерен заполнителя (З). З с малым коэф. размягчения при насыщении его водой оказывает положительное влияние на прочность бетона. М. Маянц

61772. Водонепроницаемый бетон. Бовин Г. П., Строит. пром-сть, 1958, № 2, 40—42

Обзор способов придания бетону свойства водонепроницаемости. Библ. 4 назв. М. Степанова

61773. Упрощенный прибор для испытания бетона на водонепроницаемость. Абакумова А. С., Осипов Л. А. В сб.: Энерг. стр-во, 2. М.—Л., 1958, 32—34

В лаборатории бетона Сталинградгидростроя изготовлен упрощенный прибор для испытания бетона на водонепроницаемость, отличающийся от существующих конструкций способом уплотнения образца и способом передачи давления воды на образец. Описана конструкция прибора и методика испытания. М. Степанова

61774. О долговечности гидротехнического бетона. Ямада, Хацудэн суйрёкку, Hydro Electric Power, 1957, № 29, 1—6 (японск.)

61775. Применение холодного бетона в строительстве. Леванович А. К., Сб. научн. тр. Белорусск. лесотехн. ин-т, 1957, вып. 10, 375—386

61776. Результаты испытаний цемента и бетона, проведенных в Токио в 1956 г. Кода, Сэмэнто конкүрито, Cement and Concrete, 1957, № 126, 2—8 (японск.)

61777. Исследование твердения бетона на быстротвердеющем цементе с помощью ультразвука. Фэкэоару (Studiul întăririi betoanelor cu cimenturi rapide, prin metode sonice. Făcăoaru I.), Ind. construcțiilor și mater. constr., 1957, № 12, 665—673 (рум.; реэ. русск., нем., франц., англ.)

61778. Объемные изменения систем «мигрирующие из грунта соли—вода». Минас А. И., Тр. Ин-та стр-ва и стройматериалов АН КазССР, 1958, 1, 51—79

присоединения солями кристаллизационной воды из внешней среды. Указаны условия, при которых мигрировавшие соли присоединяют кристаллизационную воду.

М. Маянц

**61779.** К вопросу термообработки бетона. Шестоперов С. В., Панфилова Л. И., Бетон и железобетон, 1958, № 1, 19—22

Исследовано влияние режима пропаривания, В/Ц и тонкости помола на прочность бетонных изделий. Пропаривание изделий из бетонных смесей, приготовленных с миним. кол-вом воды, обеспечивает получение высокой прочности. Повышение тонкости помола интенсифицирует процессы твердения. При т-ре пропаривания изделий выше 60° продолжительность изотермич. прогрева может быть уменьшена до 4 и менее час.

Б. Варшал

**61780.** Производство крупных стеновых газобетонных блоков на золе уноса ТЭЦ. Аврутин М. Л. В сб.: Докл. 16-й Научн. конференции проф.-преподават. состава Ленингр. инж.-строит. ин-та Л., 1958, 189—192

Отмечается, что в результате эксперим. и исследовательских работ установлены причины трещинообразования при проз-ве крупных блоков на золе-уносе ТЭЦ. Для их устранения рекомендуется максим. сохранение внутренней теплоты блока до загрузки его в автоклав, замедленный плавный подъем и снижение т-ры и давления в автоклаве до атмосферного, выдерживание при строго постоянном давлении и т-ре блока до максим. прогрева его по всему сечению. Для облегчения выхода испаряемой во внутренних слоях влаги рекомендуется в теле блока устраивать технологич. отверстия из расчета миним. ослабления сечения блока и равномерного снижения его массивности. Установлен режим формовки и автоклавной обработки. Продолжительность цикла последней 27—28 час. Описана конструкция эксперим. установки для произ-ва блоков и способ подготовки исходных материалов.

М. Степанова

**61781.** Применение доменного шлака для устройства бетонных покрытий. Лецинский М. Ю., Автомоб. дороги, 1958, № 3, 10—11

Отмечается, что доменные шлаки ряда металлургич. заводов Украины обладают высокой прочностью на изгиб и высокой износостойкостью. Рекомендуется использовать щебень из этих шлаков для устройства цементнобетонных покрытий. Расчетная ф-ла для бетона на шлаковом щебне  $R_{п.п.} = 1,7 R_{п.р.} (В/Ц - 0,8)^{1/4}$ , где  $R_{п.р.}$  — активность цемента при растяжении. Установлено, что повышение прочности бетона на шлаковом щебне при изгибе достигается обработкой шлака слабым (0,5—1,0%-ным) р-ром HCl. При этом прочность при изгибе повышается на 15%.

М. Степанова

**61782.** Контроль качества бетона. Нараянан (Concrete quality control. Narayanan R.), Indian Builder, 1957, 5, № 11, 27—29 (англ.)

Приведены общезвестные указания о контроле качества цемента, заполнителей, дозирования материалов, качества бетонной смеси, ее транспортировки, уплотнения и пропаривания бетона.

И. Смирнова

**61783.** Новые легкие строительные материалы с использованием летучей золы. Фигуш (Popolit — nové ľahké stavivo z lietajúčich popolčiekov. Fígus V.), Stavivo, 1958, 36, № 1, 10—13 (словацк.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Описаны эксперим. произ-во фасонных изделий и блоков марки пополит из летучей золы и их свойства.

Из резюме автора

**61784.** Керамзит, его изготовление и применение в строительстве. Дрозд В. П., Бюл. техн. информ. Главленинградстрой при Ленгорисполкоме, 1957, № 11, 6—8

**61785.** О пневматическом транспортировании бетонной смеси по трубам. Подборский Л. Е., Самойлов О. П., Строит. и дор. машиностр., 1958, № 2, 5—8

**61786.** Действие морской воды на железобетон. Ханган, Никулеску (Comportarea unei construcții din beton armat în Marea Neagră. I. Hangan M., Niculescu D. D.), Ind. construcțiilor și mater. constr., 1957, № 10, 540—546 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Описание повреждений железобетонного сооружения, расположенного на берегу Черного моря, в результате 20-летней службы.

Из резюме авторов

**61787.** Нарастание во времени прочности растворов и бетонов при добавке к ним поверхностно-активных веществ и электролитов. Тринкер Б. Д. В сб.: Бетоны и растворы. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 73—112

Изложены вопросы применения комбинированной добавки из поверхностно-активных в-в и электролитов для решения спец. технич. задач при произ-ве бетонных и железобетонных работ.

М. Маянц

**61788.** Международная конференция по вопросам использования гудрона для дорожных покрытий. — (Conférence internationale du goudron pour routes. Réunion plénière, Essen, 16—18 septembre 1957.), Rev. gén. routes et aérod., 1957, 27, № 311, 63—68, 73—74 (франц.)

**61789.** Поправка к статье: «Предложения о пересмотре технических условий на бетонные дорожные покрытия и бетонные основания». — (Errata.—), J. Amer. Concrete Inst., 1957, 29, № 6, Part 2, XI (англ.) К РЖХим, 1958, 2108.

**61790.** Колькрет-способ. I, II, III. Сущность, машины, материалы. Брукс (Das Colcrete Verfahren I, II, III. Wesen, Maschinen, Materialfragen. Bruck), Beton, 1957, 7, № 11, 340—342; № 12, 379—382; 1958, 8, № 1, 20—23 (нем.)

Рассматриваются прочностные показатели колькрет-бетона в зависимости от его состава. Приведены примеры использования колькрет-бетона в строительстве дорог и аэродромов, тоннелей штолен и шахт, гидротехнич. и других сооружений.

Е. Штейн

**61791.** Температурное расширение бетона, расширение покрытий на битумном вяжущем и их влияние на практику строительства городских дорог. Херрион (Die Temperaturdehnung des Betons, die Dehnbarkeit bituminöser Decken und die Auswirkung auf den praktischen Straßenbau. Herion Ernst), Straßen- und Tiefbau, 1957, 11, № 11, 640—644 (нем.)

Приведены результаты измерения т-ры на различной глубине в бетонных и асфальтобетонных дорожных покрытиях, которые вызывают незначительные температурные напряжения. Даны кривые коэфф. термич. расширения различных покрытий в интервале т-р от —20 до 30° и различных заполнителей. Рассмотрены конструктивные мероприятия, препятствующие взаимному смещению бетонных плит в покрытиях.

И. Смирнова

**61792.** Гравийные основания, закрепляемые холодным способом, и укрепление оснований способом Phalmit. Гертнер (Kaltinbaufähige Kiestragschichten und Bodenstabilisierungen nach dem Phalmit-Verfahren. Gärtner Fritz), Strassen-Asphalt- und Tiefbau-Technik, 1958, 11, № 3, 62—71 (нем.)

Приведено подробное описание опытных работ по укреплению оснований.

И. Смирнова

**61793.** Несколько замечаний о шоссе из цементного бетона. Пельтье (Quelques remarques sur les chaussées en beton de ciment. Peltier R.), Construction, 1957, 12, № 11, 26—32, XLVIII (франц.; рез. англ.)



Автор предлагает некоторые конструктивные решения бетонных дорог, дает расчет раскрытия швов, рассматривает сопротивление бетона термич. напряжениям и возможность сочетания жестких и эластичных материалов.

И. Смирнова  
61794. Об истирании дорожных покрытий. *Обербах* (Ueber den Verschleiß von Straßenbelägen. Oberbach J.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, 23, № 11, 361—365 (нем.; рез. франц.)

Рассматриваются агрессивные воздействия, которым подвергается дорожное покрытие, и их влияние на покрытия, а также способы уменьшения истираемости (требования к материалам, составу смеси, способу произ-ва работ).

И. Смирнова  
61795. Новый метод количественного определения отслаивания от заполнителя битумных вяжущих при их хранении в воде. *Леттерс* (Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Schrumpprozesses von mit bituminösen Bindemitteln umhülltem Gestein bei der Wasserlagerung. Letters Karl), Bitum., Teere, Asph., Pechе und verw. Stoffe, 1957, 8, № 12, 415—420 (нем.)

Установлено, что в условиях большого избытка р-рителя (бензола), при интенсивном перемешивании его и при короткой продолжительности погружения образцов, кол-во растворенного вяжущего пропорционально величине поверхности, на которой происходит растворение. Легко отслаивающиеся вяжущие, нанесенные на зерна базальта размером 8—12 мм, растворяются очень быстро. Описан прибор для определения растворимости. Точность определения составляет 10%.

И. Смирнова  
61796. Условия твердения цементного раствора, помещенного на бетонную поверхность. *Минкевич* Б. И., Тр. Среднеаз. н.-и. ин-та ирригации, 1957, вып. 90, 105—107

Установлено, что при действии одного испарения в течение суток р-р пластичной консистенции, помещенный на бетон (Б), толщиной слоя 2 см теряет 68% воды затворения. Аналогичные образцы р-ра, подвергавшиеся только капиллярному отсосу воды Б, потеряли 35% воды затворения. Образцы, подвергавшиеся одновременному действию испарения и капиллярному отсосу, потеряли 70% воды. Для надежного сохранения нормального влажного режима твердения р-ра в бетонном шве необходимо сочетать покрытие шва изолирующей пленкой и применение р-ров, обладающих хорошей водоудерживающей способностью и быстротвердеющих. Хорошей водоудерживающей добавкой является хлористый кальций. Оптимальной добавкой является 8%  $\text{CaCl}_2$  от веса цемента, при этом потеря воды уменьшается в два раза сравнительно с р-ром без  $\text{CaCl}_2$ . Затвердевший на Б р-р без  $\text{CaCl}_2$  через 30—40 мин. дал трещины, а после 28 суток имел очень малую прочность. Образцы с  $\text{CaCl}_2$  в аналогичных условиях дали прочностатвердевшую корку без трещин.

Б. Варшал  
61797. Поправка к статье: *Лебер, Блейк* «Влияние двуокиси углерода на растворы в бетоне». — (Errata.—), J. Amer. Concrete Inst., 1957, 29, № 6, Part 2 (англ.)  
К РЖХим, 1958, 2111.

61798. Определение водопотребности песка и вяжущих в составе растворной смеси. *Лукьянов* И. А. В сб.: Бетоны и растворы. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 5—12

61799. Прочность цементов в пластичных растворах. *Дютрон* (Résistances des ciments en mortier plastique. Dutron R.), Bull. Réunion internat. lab. essais et rech. matér. et constr., 1957, № 35, 7—13 (франц.)

В лабораториях Испании, Франции, Великобритании, Португалии, Германии, Бельгии, Швеции и Швейцарии

было произведено испытание обычного и быстротвердеющего портланд-цемента на бельгийском песке и стандартном песке данной страны. Часть образцов высылалась из всех стран в одну центральную лабораторию. Испытания образцов на песках отдельных стран дали более высокие (на 1,5—10%) показатели по сравнению с данными, полученными на образцах, изготовленных на бельгийском песке.

И. Смирнова  
61800. Производство длиноволокнистого высококачественного асбеста. *Краус* (Faserschonende Asbestaufbereitung. Kraus A. J.), Gummi und Asbest, 1956, 9, № 8, 459—461 (нем.)

Описаны конструкция и работа отбойной мельницы, применяемой для ступенчатого обогащения асбеста.

А. Пантелеев  
61801. Асбест, его получение и применение. *Пикхардт* (Asbest — seine gewinnung und Verwendung. Hans Pickhardt), Techn. Mitt., 1956, 49, № 7, 325—329 (нем.)

Обзорная статья. Описание различных месторождений асбеста, физико-хим. условия образования и запасы. Рассмотрены изделия из асбеста, применяемые в различных отраслях пром-сти.

А. Пантелеев  
61802. Минеральное изоляционное волокно *Стэпл* (Staple). *Ленер* (Isolační horninové vlákno STAPLE. Lehner J.), Stavivo, 1958, 36, № 1, 14—17 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Приведены схема установки для получения волокна, хим. состав исходных материалов и свойства изделий из минер. волокна. Описан опыт изготовления изоляционного минер. волокна за рубежом.

Из резюме автора

61803 Д. Исследование влияния совмещенного раствора и обжига гипса на его строительные свойства. *Креминский* С. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. инж.-строит. ин-т, М., 1958

61804 Д. Ультразвуковой импульсный метод исследования бетона и железобетона в конструкциях. *Надарейшвили* Г. Ф. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т строит. дела АН ГрузССР, Тбилиси, 1958

61805 П. Производство высокопрочного жженого гипса. *Наган Сэитиро, Сэкия Митио*. Японск. пат. 4375, 11.06.56

Приготавливают взвесь кристаллич. гипса в чистой воде, в органич. или неорганич. к-тах, в водн. р-рах солей, в р-рах органич. и неорганич. оснований к-т; подогревают и осаждают кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  или на подогретые предварительно указанные выше р-ры воздействуют соединениями кальция, и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , или растворимыми сульфатами, в результате чего получают  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . При проведении указанных р-ций к р-рам добавляют ~ 0,0005% высших жирных к-т, их солей или амидопроизводные этих к-т: сульфозефир алифатич. ряда или их нейтр. соединения; сульфозефир высших спиртов или их соли; сульфокислот алифатич. ряда, их соли или амидопроизводные этих к-т; сульфокислоты ароматич. ряда или их соли (вместо сульфозефиров, сульфокислот и их солей можно использовать сложные эфиры фосфорной к-ты, фосфокислоты, их соли и их амидопроизводные). В результате из р-ров выпадают игольчатые или пластинчатые кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , обладающие высокой прочностью. Примеры. 1. Приготавливают взвесь из 300 ч. порошка природного кристаллич. гипса с размером зерен 40 меш и менее в 600 ч. водн. р-ра триэтаноламинового производного стеариновой к-ты, помещают в закрытый сосуд, нагревают под повышенным давлением при 135°, все время осторожно перемешивая, и спустя ~ 1 часа фильтруют. Фильтрат промывают 500 ч. водн. р-ра 0,2%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , предварительно подогретым до 95°. Затем вновь тщательно промывают чистой водой,

подогревают до 95°. Затем в течение нескольких часов просушивают при той же т-ре. В результате получают гипс с кристаллами пластинчатой формы, сопротивление растяжению которого после 3 час. 17,6 кг/см<sup>2</sup>, прочность на сжатие после сушки 305 кг/см<sup>2</sup>, время схватывания: начало через 7¼ мин. и конец — через 21¼ мин. 2. 300 ч. кристаллич. гипса (побочного продукта) взвешивают в 600 ч. водн. р-ра 8%-ного Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> с добавкой 0,005% сульфата олеиновой к-ты, помещают в герметически закрытый сосуд, нагревают под повышенным давлением до 123°, все время осторожно перемешивая, спустя примерно 1 час т-ру понижают до 100°, а затем до 90°, а давление до нормального и фильтруют. Фильтрат тщательно промывают чистой водой, подогретой до 95°, затем в течение нескольких часов просушивают при той же т-ре. Форма кристаллов у полученного гипса пластинчатая, начало схватывания через 8,5 мин., конец — через 29 мин. Прочность на растяжение через 3 часа 20,4 кг/см<sup>2</sup>, прочность на сжатие 390 кг/см<sup>2</sup>. (Определение физ.-мех. свойств гипса проводилось после его помола и просеивания через сито 100 меш.).

В. Зломанов

#### 61806 П. Улучшение механических свойств цемента и повышение его химической стойкости путем добавления ангидрида. Ямаути Сюнкити, Кондо Рэнъити. Японск. пат. 4692, 18.06.56

В результате ряда опытов по получению цемента с повышенной хим. стойкостью и повышенной прочностью установлено, что хорошие результаты могут быть получены при добавлении к портландскому, кремнеземистому и шлаковому цементам 0,5—2% SO<sub>3</sub> в виде CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и 1—4% SO<sub>3</sub> в виде ангидрида или нерастворимого безводн. CaSO<sub>4</sub>, полученного путем прокалывания CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Пример. При добавлении к порошку клинкера порошка CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O при содержании SO<sub>3</sub> равном 0,75% от общего кол-ва цемента, схватывание последнего несколько задерживается и наступает через 3 часа 10 мин., при добавлении CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O начало схватывания цемента происходит при содержании SO<sub>3</sub> в цементе, равном 0,75% — через 21 мин., при содержании SO<sub>3</sub>, равном 1% — через 1 час 30 мин., при содержании SO<sub>3</sub>, равном 2% — через 1 час 55 мин. Следовательно, наиболее благоприятные условия для схватывания цемента имеют место при небольшой добавке CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O. С другой стороны, были проведены опыты по определению глубины псевдосхватывания у цементов с различными добавками через 5 мин. В результате было установлено: при добавлении к порошку клинкера CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O при содержании SO<sub>3</sub>, равном 1,5% от кол-ва цемента, глубина псевдосхватывания равнялась 26 мм и при содержании SO<sub>3</sub>, равном 2% — 9 мм. Таким образом, установлено, что наилучшие сроки схватывания цемента имеют место при содержании в цементе SO<sub>3</sub> < 1,5% и > 1%. Было также установлено, что для предупреждения выветривания в атмосфере с низкой влажностью при содержании в цементе SO<sub>3</sub>, равном 1,5%, следует добавлять к цементу 0,1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Затем к цементу, содержащему 1% SO<sub>3</sub> в виде CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O, добавили соответствующее кол-во нерастворимого CaSO<sub>4</sub> и довели конц-ию SO<sub>3</sub> в цементе до 2%. Начало схватывания в этом случае имело место через 2 часа 49 мин., глубина псевдосхватывания 28 мм; при добавлении к цементу 0,1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> глубина псевдосхватывания равнялась 26 мм. Таким образом, изменяя кол-во нерастворимого CaSO<sub>4</sub> и повышая содержание SO<sub>3</sub> в цементе, удалось повысить прочность р-ра на сжатие и улучшить его хим. стойкость.

В. Зломанов

#### 61807 П. Способ производства масс, способных к самостоятельному твердению, в частности для зуботехнических целей. Бауэр, Гацка (Verfahren zur

Herstellung von selbsthärtenden Massen, insbesondere für zahntechnische Zwecke. Bauer Walter, Gatzka Konrad). Пат. ФРГ 966278, 18.07.57

Способ изготовления масс, способных к самостоятельному твердению (в особенности для зуботехнич. целей), отличается тем, что порошок (II), состоящий частично из основных неорганич. соединений (окислы Zn, Mg и Al, сульфаты и фосфаты) и затворяемый к-тами, напр., фосфорной, смешивается с искусств. в-ми из полимеризованных ненасыщ. органич. соединений или же с соответствующими мономерами исходных в-в и вновь затворяется к-тами, способными образовывать с основными неорганич. соединениями цементную массу, в особенности акриловой и метакриловой к-тами, оказывающими в данном случае также и полимеризующее действие. К неорганич. П добавляется порошкообразный полимер акриловой или метакриловой к-т или их производные.

Е. Штейн

#### 61808 П. Производство газобетона. Игараси Такеэси. Японск. пат. 3535, 14.05.56

К портланд-цементу или же к смеси портланд-цемента с гашеной известью, с порошком, содержащим SiO<sub>2</sub>, вермикулитом, органич. или неорганич. волокном добавляют в качестве газообразующей добавки металлический порошок (Al, Zn, Mg), добавляют некоторое кол-во эмульсии какой-либо синтетич. смолы, напр. поливинилацетата, и смесь замешивают на воде. Кол-во металлич. порошка и синтетич. смолы каждого в отдельности берется 0,1—1,0% от общего кол-ва бетонной смеси кол-во воды ~ 50%. Для того, чтобы бетон расширялся равномерно, бетонную массу надо непрерывно чем-либо протыкать в местах наибольшего скопления газов. Полученный таким образом газобетон обладает высокими теплоизоляционными и звукоизоляционными свойствами. Уд. вес такого бетона ~ 0,4.

В. Зломанов

#### 61809 П. Состав бетона для бетонирования при низкой температуре. Сато Сэмнати. Японск. пат. 4384, 11.06.56

На 100 л 50%-ного водн. р-ра Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> добавляют наибольшими дозами 20 л 10%-ного водн. р-ра K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и 5 л нашатырного спирта крепостью 30° по °Вé, тщательно перемешивая во избежание коагуляции р-ра. Один объем полученной смеси растворяют в 29 объемах воды и добавляют в бетон. Заполнители бетона (гравий или песок) необходимо предварительно нагреть. Такой бетон выдерживает т-ру до 15° ниже нуля.

В. Зломанов

#### 61810 П. Нанесение узоров на стены. Ивата Японск. пат. 1892, 16.03.56

Из шпаката изготавливается сетка с тем или другим узором, которая накладывается на бетонные или деревянные оштукатуренные стены и прижимается к ним при помощи вальцов. В результате на стене получают необходимый узор.

М. Гусев

#### 61811 П. Изготовление эластичного войлока из минерального волокна с использованием в качестве вяжущего стеаринового пека. Мутман (Herstellung von elastischen Mineralfaserfilzen mit einem Bindemittel aus Stearinpech. Muthmann Fritz) [Grünweig & Hartmann Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 952783, 22.11.56

При изготовлении войлока к минер. волокну добавляется 1,5% по весу суспендированного или эмульгированного стеаринового пека, предварительно омыленного некоторыми аминами, напр., N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>2</sub> или HN(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O).

М. Мамин

См также: Факторы, влияющие на величину коррозии гидратированного портланд-цемента 60376  
Коррозия бетонных труб 61366



## ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор В. Г. Фастовский

61812. Современное производство кислорода. Ра-  
даны (Korszerű oxigénüzem. Radányi Géza),  
Kohász. lapok, 1956, 11, № 7, 310—312 (венг.).

Рассмотрены основные проблемы произ-ва больших кол-в кислорода. Описана схема воздуходелительной установки низкого давления типа Линде — Френкль с регенераторами и турбодетандером на воздушном потоке. Ю. Петровский

61813. Стационарная кислородно-азотная установка СКДС-17. Зубчик В. Д., Кислород, 1958, № 1, 16—25

Описана воздуходелительная установка высокого давления с поршневым детандером и жидкостным кислородным насосом, предназначенная для получения 17,5 м³/час газообразного 99,2%-ного O₂ или 15 л/час жидкого 99,9%-ного N₂. Производительность компрессора 110 м³/час, конечное давл. 200 атм; в детандер направляются 45—50 м³/час воздуха, где он расширяется с 200 до 6 атм (при получении жидкого N₂). Расход электроэнергии на 1 м³ O₂ составляет 2 кт-ч. Рассмотрена конструкция отдельных аппаратов (колонн, декарбонизаторов, осушительных баллонов, теплообменников). Ю. Петровский

61814. Получение жидкого кислорода для медицинских целей без повторной конденсации. Гитцевич Г. А., Кислород, 1958, № 1, 26—29

Очистка сжатого воздуха от паров легких фракций масла для получения чистого жидкого кислорода без повторной конденсации его в дополнительном конденсаторе производится одновременно с осушкой при пропускании воздуха через блок осушки СВ-302, в котором нижняя часть баллонов до половины заполнена гранулированной активной окисью алюминия, а верхняя — силикагелем. В блок осушки подается 3000 мм³/час воздуха при 5—6°, что обеспечивает длительность работы одного баллона между двумя регенерациями до 60 час. Регенерация сорбента осуществляется нагретым отходящим азотом и продолжается 6—8 час.; т-ра азота, выходящего из блока осушки в конце регенерации, достигает 110°. Применение адсорбционной очистки воздуха от паров масла позволяет увеличить выработку жидкого кислорода на 6—8% и сохраняет полную проточность основного конденсатора, что является важным условием взрывобезопасной работы воздуходелительных аппаратов. А. Ровинский

61815. Каталитический метод очистки воздуха от ацетилен. Ройтер В. А., Туровский Г. Я., Кислород, 1957, № 5, 14—22

В качестве катализатора (К) р-ции окисления кислородом воздуха (В) содержащихся в нем ацетилена и других углеводородов до CO₂ и H₂O при т-ре > 150° используется обычная пиролюзитовая марганцовая руда зернения 1,5—3 мм, промотированная небольшим кол-вом серебра, которая обеспечивает полную очистку В при объемных скоростях до 15 000 час⁻¹. К устойчив по отношению к парам воды, CO₂, окислам серы и азота, NH₃ и различным углеводородам, которые могут находиться в атмосферном В. Пары масла, соответствующие насыщению В < 60°, не действуют на К, но при большем содержании паров масла происходит необратимое отравление поверхности К. Предложены две схемы очистки В от масел: с помощью масляного фильтра, заполненного активированным углем АГ-2, а также путем охлаждения сжатого В до комнатной т-ры, конденсации и отделения масла и влаги с последующим нагреванием его до т-ры, необходимой для р-ции на К. В установке каталитич. очистки, вклю-

чаемой после третьей ступени компрессора, предусмотрена рекуперация теплоты сжатия В и теплоты В после каталитич. очистки; мощность электроподогревателя для компенсации потерь тепла применительно к установке производительностью 90 м³/час O₂ составляет 3—3,5 кт, что не превышает 2% от общей мощности, потребляемой этой установкой. Достигнута полная очистка В при 180° и при конц-ях ацетилена до 24 см³/м³ В, т. е. в десятки раз превышающих максимально встречающиеся в практич. условиях. Испытания продолжались более 1600 час. и никакого снижения активности К не наблюдалось. Описана установка для каталитич. очистки от ацетилена 1800 м³/час В применительно к воздуходелительному агрегату Л-275. А. Ровинский

61816. Механизм переключения наполнительных рам. Столяров Н. И., Кислород, 1957, № 6, 28—30

Вентили для присоединения двух попеременно включаемых рам к одному компрессору заменены клапанными механизмами, в которых выходное отверстие к рампе надежно запирается стальным шариком за счет давления сжатого воздуха. После подключения баллонов к рампе шарик отжимается штоком, который приводится в движение поворотом рычага с помощью эксцентрика. Клапанные механизмы работают длительное время без ремонта или замены деталей, применение их упрощает и облегчает работу наполнителей. А. Ровинский

61817. Получение неопро-гелие-азотной смеси. Фридман В. Г., Кислород, 1958, № 1, 34—35

Описана схема включения кожухотрубного дефлегматора (Д) для увеличения конц-ии Ne + He в тройной смеси Ne + He + N₂, отбираемой из-под крышки конденсатора нижней колонны воздуходелительного аппарата. Смесь Ne + He + N₂ поступает в Д под нижнюю трубную решетку, сконденсировавшийся N₂ стекает через U-образный затвор обратно в азотные карманы конденсатора, а обогащенная Ne + He-смесь отводится через регулировочный вентиль. В междутрубное пространство Д из карманов конденсатора дросселируется жидкий N₂; пары и неспаренный жидкий N₂ отводятся из Д под крышку верхней колонны. А. Ровинский

61818 П. Емкость для сжиженного газа. Стронг, Банди (Liquefied gas container. Strong Herbert M., Bundy Francis P.) [General Electric Co.]. Пат. США 2776776, 8.01.57

Предложена конструкция вакуумного сосуда для хранения больших кол-в сжиженных газов при низкой т-ре (сжиженные CH₄, O₂, N₂, природные газы и т. п.). Сжиженный газ заливается во внутренний сферич. сосуд, который соединяется с охватывающим его внешним сферич. сосудом большого диаметра в верхней части посредством горловины типа сильфона. В прост-стве, образованном стенками обоих сосудов, размещен сферич. экран с полированной внутренней поверхностью, которая расположена в непосредственной близости (на расстоянии 0,3—0,5 мм) от полированной наружной поверхности сосуда, заключающего в себе сжиженный газ. Свободное пространство между поверхностями обоих сосудов заполнено теплоизоляционной массой (шлаковой ватой, асбестом, стеклянными или кварцевыми волокнами и т. п.) и в нем создается вакуум: остаточное давление должно быть ниже 1 мм рт. ст., а предпочтительно ниже 0,1 мм рт. ст. В нижней части экрана имеются вырезы, куда подкладывается более толстый слой изолирующей массы, воспринимающей вес внутреннего сосуда и заключенной в нем жидкости и передающей его на стенку наружного сосуда: этим устраняется необходимость подвески внутреннего сосуда с помощью стержней или

трат. Приток тепла из окружающей среды (комнатная т-ра) к сжиженному  $\text{CH}_4$  (т-ра  $-161,5^\circ$ ) составляет 0,55—1,1 ккал/час на 1 м<sup>2</sup> наружной поверхности сосуда, что в 5 раз меньше, чем в обычных сосудах с вакуумно-порошковой изоляцией. Ю. Петровский

61819 П. Получение кислорода. Хьюз, Стреккер (Process for the production of oxygen. Hughes Everett C., Strecker Harold A.) [The Standard Oil Co.]. Пат США 2783134, 26.02.57

Предлагается хим. метод получения кислорода путем попеременного окисления и восстановления окислов хрома согласно ур-нию  $6\text{CrO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 + 3\text{O}_2$ . Процесс осуществляется непрерывно в аппарате, включающем окислительную I и восстановительную II зоны, между которыми с помощью транспортера циркулирует носитель: окислы хрома на силикагеле; кол-во окислов хрома в переводе на  $\text{CrO}_3$  не превышает 25% от веса циркулирующего носителя. В I носитель нагре-

вается в токе горячего воздуха до  $\sim 400^\circ$  и переводится в II, где в атмосфере, лишенной  $\text{O}_2$ , при т-ре  $> 250^\circ$  происходит разложение высших окислов с выделением кислорода. А. Ровинский

61820 П. Увеличение содержания водорода в газовой смеси (Concentrating hydrogen) [Universal Oil Products Co.]. Австрал. пат. 200267, 22.12.55

Предложен абсорбционный способ обогащения газовой смеси водородом, в котором газовая смесь  $\text{H}_2$  и легких углеводородов поступает под повышенным давлением в абсорбер; неабсорбированная фаза обогащается  $\text{H}_2$ . Абсорбент выводится и подвергается ступенчатой отпарке — под давлением в абсорбере и под пониженным давлением с получением фракции десорбированного газа разного состава. Регенерированный абсорбент вновь направляется на верх абсорбера, а часть десорбированных газов возвращается в нижнюю часть абсорбера. Г. Рабинович

Р Е

Рефер

ХИ

ПРОМ

Ред

61821. I  
рые ин  
ской х  
единен  
реакци  
stry (J  
11—15;  
Обзор  
79163.

61822. I  
ботке  
(Pouzi  
mental  
6, № 6.

При о  
при иссл  
 $\text{CH}_3\text{CHO}$

стич. ме  
ведения  
ров (т-р

61823.  
некото  
матиче  
Ле щ  
niektó  
tyki ze  
1956, 1  
Рассмо

$\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$   
из них  
Италии,  
ных мет

дены ст  
 $\text{C}_6\text{H}_6$  СП  
425;  $\text{C}_6\text{H}_5$   
Франци

США (1  
ФРГ (1  
11,6, Фр

61824.  
мичес  
Яво  
Fren  
досро  
Хими

произ-в



# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

Рефераты 61821—63324

№ 18

25 сентября 1958 г.

## IV

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(Часть 3)

#### ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы С. З. Тайц, Б. П. Фабричный

61821. Промышленная органическая химия. Некоторые интересные реакции в синтетической органической химии. Радикальные реакции. Реакции присоединения и обменного присоединения. Специфические реакции органической химии. Ода, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 4, 15—18; № 7, 13—16; № 8, 11—15; № 10, 12—16; 1957, 12, № 3, 11—14 (японск.) Обзор за 1955 г. Библ. 37 назв. См. РЖХим, 1956, 79163.

61822. Применение статистических методов при обработке экспериментальных материалов. Медонос (Použití statistických metod k vyhodnocení experimentálních dat. Medonos V.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 6, 236—239 (чешск.)

При обработке эксперим. материалов, полученных при исследовании жидкофазного превращения  $C_2H_2$  в  $CH_3CHO$  (РЖХим, 1957, 13068), был применен статистич. метод, позволивший найти оптимальные условия ведения этого процесса и влияние отдельных параметров (т-ра, конц-ия к-ты).

61823. Техноэкономическая оценка производства некоторых органических соединений на основе ароматических соединений из каменноугольной смолы. Лещинский (Technoeconomiczna ocena produkcji niektórych związków organicznych w oparciu o aromatyki ze smoly. Leszczynski Zb.), Przem. chem., 1956, 12, № 9, 505—514 (польск.)

Рассмотрены уровень и тенденции развития произ-ва  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5OH$ ,  $C_6H_4(CH_3)_2$ ,  $C_{10}H_8$  и получаемых из них полупродуктов в США, ФРГ, Англии, Франции, Италии, Японии. Дана техноэкономич. оценка различных методов получения указанных продуктов и приведены статистич. данные по их произ-ву (в тысячах т):  $C_6H_6$  США (1954) 810, ФРГ (1953) 444, Англия (1953) 425;  $C_6H_5OH$  США (1955) > 255, Англия (1953) 23,6, Франция (1953) 13, Италия (1953) 8,9;  $n\text{-}CH_3C_6H_4CH_3$  США (1954) 31,8; фталевый ангидрид: США (1955) 150, ФРГ (1953) 20,4, Англия (1953) 15,9, Италия (1953) 11,6, Франция (1953) 10,4. Библ. 44 назв.

61824. Комбинат в Кендежине и планы развития химической промышленности ПНР. Френкель, Яворский (Kędzierzyn i ambitne plany chemii. Frenkel Stefan, Jaworski Tadeusz), Zycie gospod., 1957, 12, № 51-52, 3 (польск.)

Химический комбинат в Кендежине наряду с пром-вом  $NH_3$  и искусств. удобрений все шире разви-

вает органич. синтез, в частности произ-во фталевого ангидрида, жирных к-т, бутилацетата, *n*-нитроэтилбензола, антрахинона и др. В технологии произ-ва жирных к-т отмечается применение отечественной аппаратуры. Разрабатывается технология получения  $NH_3$  из водородной фракции коксового газа, с использованием других фракций для органич. синтеза, подготавливается в перспективе переход на бурый уголь. Намечено в 1960 г. довести произ-во искусств. удобрений до 60—65 кг/га, а в 1970 г. — до 110—120 кг/га. Произ-во пластич. масс и искусств. волокна составило в 1955 г. 0,4 кг на душу населения, при среднем мировом произ-ве 1,1 кг на 1970 г. планируется произвести 7,5 кг пластич. масс и искусств. волокна на душу населения при ожидаемом среднем мировом уровне 3,3 кг.

61825. Применение этилена в химической промышленности. Идзуми, Таниидзу, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, № 1, прилож., 56—73 (японск.)

Обзор использования этилена в синтезе различных хим. продуктов —  $C_2H_5OH$ , окиси этилена и др. Получение полиэтилена. Библ. 48 назв.

61826. Производство и применение бутилена. Мацунага, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, № 1, прилож., 43—55 (японск.)

Обзор методов произ-ва бутилена и использования его для синтеза бутадиена, втор- $C_4H_9OH$  и  $CH_3COC_2H_5$ . Полимеризация изобутилена, получение полиизобутилена. Библ. 42 назв.

61827. Химические продукты на основе бутадиена. Кобаяси, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, прилож., № 2, 259—261 (японск.)

Обзор применения бутадиена для синтеза каучука (G. R. S., G. R. N.) и различных полупродуктов синтеза нейлона. Библ. 12 назв.

61828. Производство ацетиленов. Томонари (Tomonari Tokuo), Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 3, 115—120 (японск.)

Обзор технич. прогресса в произ-ве  $C_2H_2$  — карбидный способ, получение из природного газа, из нефти, каменного и древесного угля; применение этих способов в Японии. Развитие хим. пром-сти на основе  $C_2H_2$ .

61829. Использование ацетиленов в химической промышленности. Хосино, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 12, 1068—1072 (японск.)

Обзор использования ацетиленов в хим. пром-сти. Синтез ацетальдегида, пропаргильового спирта, бутиндиола и акриловой к-ты. Получение синтетич. волокон. полиамидных и полиуретановых смол.

61830. Получение хлороформа и четыреххлористого углерода хлорированием метана над движущимся теплоносителем. Чопоров Я. П., Тищенко О. А., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 4, 629—635

На модельной установке изучался процесс хлорирования  $\text{CH}_4$  в присутствии движущегося гранулированного теплоносителя (высокодизельный дробленый кирпич, размер гранул 3—5 мм), чем достигался надежный отвод тепла и регулирования т-ры, с целью преимущественного получения  $\text{CCl}_4$ . Процесс вели при 390—500° и мол. отношении  $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 2,6 - 3,6 : 1$ . В последнем случае выход  $\text{CCl}_4$  достигал 64%. Приведены схема и ряд табличных данных.

А. Некрасов  
61831. Исследование хлорирования метана в расплавах солей хлоридов металлов. Вдовиченко В. Т., Галенко Н. П., Саршвили И. Г., Укр. хим. ж., 1957, № 1, 110—116

Хлорметаны (I) получали прямым окислительным хлорированием природного газа, содержащего (в % по объему):  $\text{CH}_4$  7,9;  $\text{C}_2\text{H}_6$  0,35;  $\text{C}_3\text{H}_8$  0,12;  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  0,06;  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  и высшие углеводороды 0,04;  $\text{CO}_2$  0,1;  $\text{N}_2$  1,45; в присутствии расплавленной эвтектич. смеси (т. пл. 210°), содержащей (в мол. %):  $\text{CuCl}_2$  24,2;  $\text{ZnCl}_2$  40,7;  $\text{KCl}$  35,1. Оптимальные условия: т-ра 450°, скорость потока газов 30 л/час, соотношение  $\text{O}_2 : \text{Cl}_2$  0,68—0,85 : 1, соотношение  $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4$  0,24 : 1. Выход I 60—68%. Превращение  $\text{Cl}_2$  100%. Состав I (в мол. %):  $\text{CH}_3\text{Cl}$  85—90;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9—14;  $\text{CHCl}_3$  2—5;  $\text{CCl}_4$  0,01; он соответствует расчетным данным зависимости фракционного состава от соотношения прореагировавших  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CH}_4$ . При замене  $\text{O}_2$  на эквивалентное кол-во воздуха выход I понижается с 64 до 59 об.%. Приведены графики зависимости выхода I от изменения различных параметров процесса окислительного хлорирования и схема лабор. установки.

Ю. Гольнец  
61832. Получение химических продуктов хлорированием природного газа. Получение хлорметанов прямым хлорированием природного газа. Фукуда, Кагаку когё, 1956, 7, прилож., № 1, 184—187 (японск.)  
Опубликованы результаты заводских испытаний получения хлорметанов (I) прямым хлорированием природного газа (суточная производительность 3-да 1 т). Природный газ в смеси с  $\text{Cl}_2$  (мол. отношение  $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 0,2 - 0,5$ ) подают в реакционную камеру с внешним обогревом, где при 400—420° происходит хлорирование. Продукты р-ции проходят через теплообменник и воздушный холодильник, затем из них отмыкают  $\text{HCl}$  в двух последовательно соединенных колоннах, а затем для удаления следов  $\text{HCl}$  и  $\text{CO}_2$  промывают р-ром  $\text{NaOH}$ . Газы сжимают до 7—8 ат, охлаждают до -50°; непрореагировавшие газы, содержащие 1—3% I, направляют на повторное хлорирование. В ректификационной колонне под давл. 6—7 ат отгоняют I, затем при нормальном давлении в последующих колоннах отгоняют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ . Приведены технич. характеристики получаемых продуктов.

Ю. Ермаков  
61833. Хлорирование ацетилена в газовой фазе. Наденский Б. П., Сб. статей Всес. заоч. политехн. ин-та, 1955, № 12, 59—69

61834. Гидрохлорирование ацетилена на окиси алюминия в потоке. Топчиева К. В., Рамбаева А. М., Опитц Г., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 6, 1010—1012

Хлористый винил (I) получают из  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{HCl}$  в газовой фазе [катализатором (K) является  $\text{HgCl}_2$  на носителе] или в жидкой среде в присутствии  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Выгода 1-го метода и неудобства работы с  $\text{HgCl}_2$  привели к поискам K, свободных от Hg. Найдено, что при 250—350°  $\text{C}_2\text{H}_2$  присоединяет  $\text{HCl}$  над промышленной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также, что при 250—350°  $\text{C}_2\text{H}_2$  присоединяет  $\text{HCl}$  в обычной установке проточного типа. Содержание I в

выходящих газах, освобожденных промывкой от  $\text{HCl}$ , определяли по мол. весу. Одновременно учитывали углеотложение на K (вследствие расщепления  $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Выход I зависит от предварительной обработки K  $\text{HCl}$  газом. Выход на необработанном K 42,3%, при обработке в течение 3 час. с одновременным подъемом т-ры до 300° выход 59,1%. При отношении  $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{HCl} = 1 : 1$  выход I 44,2%, при 1 : 1,25 выход 59,1. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{HCl}$  в смеси не вызывает значительного повышения выхода (при отношении 1 : 2,0 выход 62,8%). Найдено, что на выход I имеет некоторое влияние кол-во  $\text{HCl}$ , адсорбированного K и удаленного затем отдувкой. Равновесие при 20° полностью сдвинуто в сторону образования I, с ростом т-ры сдвигается в противоположную сторону, однако в интервале 250—350° константа равновесия еще достаточно велика ( $3 \cdot 10^4 - 4,6 \cdot 10^2$ ). Изучено влияние т-ры на выход в этом интервале. Максим. выход (~70%) получен при 300—320°. Приведены таблицы полученных результатов и зависимости выхода и углеотложения на K от т-ры процесса.

К. Склобовский  
61835. Производство синтетического спирта. Каз

Хак Мин, Квахак ка кисуль, 1955, № 9, 19, 23 (кор.)  
61836. Производство этилового спирта из этилена. Ямада, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 3, прилож., № 2, 229—232 (японск.)

Обзор методов получения этилового спирта, эфира и ацетальдегида из этилена. Библ. 5 назв.

В. Каретан  
61837. Новейшие сведения о косвенной гидратации этилена. Клима, Матейчик, Свршек, Селлак (Novšie poznatky o nepriamej hydratacii etylénu. Klíma A., Matějíček J., Svršek V., Sedliak J.), Chem. průmysl, 1957, 7, № 3, 119—121 (словацк.; рез. русск., англ.)

Приведены результаты лабор. и ползаводских исследований косвенной гидратации  $\text{C}_2\text{H}_4$  действием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с точки зрения усовершенствования технологии (снижения расхода сырья и энергии). Установлено, что с повышением парц. давления  $\text{C}_2\text{H}_4$  с 7 до 25,5 ат выход  $\text{H}_2\text{SO}_4$  снижается на 7—17%, а потери  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 25—50%. При реализации процесса в непрерывно действующих реакторах с мешалками часть этих реакторов может работать при вдвое уменьшенном числе оборотов мешалок.

И. Елино  
61838. Влияние условий восстановления на свойства плавящих железных катализаторов синтеза спиртов из окиси углерода и водорода. Каган Ю. Б., Башкиров А. Н., Звездкина Л. И., Орлов Н. А., Клингер Г. А., Тр. Ин-та нефти, АН СССР, 1957, 10, 262—268

Изучено влияние т-ры и давления на каталитич. физ.-хим. свойства плавящих железных катализаторов (K) для синтеза спиртов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Установлено, что снижение т-ры восстановления с 1000 до 450° и увеличение давления с 1 до 50 ат повышает активность, стабильность и селективность K, названного П-6К [плавящийся железный K, промотированный 1%  $\text{K}_2\text{O}$ , 10% ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ) и небольшим кол-вом  $\text{Cr}$ ], увеличивает реакционную способность восстановления  $\text{Fe}$  в р-циях окисления и карбидообразования. Синтез на K, восстановленном при 440° и 50 ат, происходит при 160° с производительностью 100 л  $\text{CO}$  на 1 л K в 1 час, причем доля кислородсодержащих соединений в фракции продуктов синтеза с т. кип. 105—200° достигает 100%, а содержание спиртов — 71%. Показано, что изменение условий восстановления сопровождается изменением соотношения фаз на поверхности K ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{C}$  и др.), что и обуславливает селективность действия K.

А. Вакляев  
61839. Переработка углеводов окислительным. Получение технически ценных продуктов окисления



нием пропана. Мейер (Upgrading hydrocarbons by oxidation — 1. L. P. G. to chemicals by oxidation. Meyer Ronald E.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 7, 82—86 (англ.)

Приведены краткие описания различных промышленных способов непосредственного окисления углеводородов кислородом воздуха. Окислением  $C_3H_8$  в зависимости от условий процесса, получают  $CH_3CHO$ ;  $CH_3OH$  и  $HCHO$ ;  $CH_3CHO$  и  $HCHO$ ;  $CH_3CH_2CHO$ ,  $C_2H_4$  и  $CH_3OH$ . Основными продуктами окисления *изо*- $C_4H_{10}$  и *н*- $C_4H_{10}$  являются, соответственно, ацетон и бутиловые спирты. Указаны главные области применения полученных продуктов и масштабы их произ-ва в США в 1954 г.

И. Рожков  
61840. Распределение изомеров в продуктах оксисинтеза. Хьюз, Кершенбаум (Isomer distribution in the oxo reaction. Hughes V. L., Kirshenbaum Isidor), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 1999—2003 (англ.)

Исследовано влияние положения  $C=C$ -связи в исходном олефине, степени конверсии последнего, т-ры р-ции, давления и конц-ии Со-катализатора на распределение изомеров в продуктах оксисинтеза (альдегидов или спиртов). Скорость р-ции прямо пропорциональна конц-ии катализатора (при повышении этой конц-ии с 0,05 до 0,5 вес. % при 90—100° скорость р-ции повышается в ~ 10 раз), но повышение конц-ии катализатора понижает выход продуктов с неразветвленной цепью атомов С. Степень конверсии исходного олефина в пределах 35—100% почти не влияет на выход нормальных спиртов как при низких, так и при высоких т-рах (опыты проводились с 1-гептеном при 85—175°, но с повышением конверсии повышается изомеризация (II) 1-гептена в олефин типа  $RCH=CHR'$ . Этот процесс протекает медленно при низких и быстро при высоких т-рах до определенного максимума. При давл. < 70 ат содержание нормального изомера в продуктах р-ции ниже содержания изомеров с разветвленной цепью; при высоких же давлениях (245—350 ат) результаты обратные, причем на распределение изомеров высокие давления не влияют: при 245 и 350 ат процентное соотношение нормального и разветвленных октанолюв одинаково (75 : 25). Наибольшее влияние на распределение изомеров оказывают т-ра р-ции и положение двойной связи в олефине. При т-рах > 150° распределение изомеров в продуктах р-ции одинаково, независимо от положения двойной связи в исходном олефине, вследствие быстрой II олефина с концевой двойной связью в олефин типа  $RCH=CHR'$  до образования равновесной смеси олефинов; эта р-ция протекает значительно быстрее, чем образование альдегида. Скорость II повышается в присутствии  $H_2$ . При низких т-рах II протекает медленно и может значительно отставать от р-ции образования 1-альдегида. На примере с 1- и 2-гептенами предложена схема образования 1-октанола и 2-метилгептанола из 1-изомера и 2-метилгептанола и 2-этилгексанола из 2-изомера через комплексы 1- и 2-гептенов с Со-катализатором за счет замещения одной СО-группы в дикобальтгексакарбониле и присоединения дикобальтгепткарбонила к двойной связи гептена. Предложенный механизм не объясняет зависимости распределения изомеров в продуктах р-ции пропилена или других олефинов с концевой двойной связью от т-ры р-ции.

Я. Кантор  
61841. Об азеотропных смесях, образуемых жирными спиртами, нормальными парафиновыми углеводородами и водой. Коган В. Б., Фридман В. М., Дейзенрот И. В., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 9, 1339—1344

Исследованы свойства азеотропных смесей (АС), образуемых *н*-гексаном, *н*-гептаном, *н*-октаном и *н*-нонаном с  $CH_3OH$ , *н*- $C_4H_9OH$  (I) и водой. Определение

наличия и состава бинарных АС производили при 760 мм рт. ст. смесей спирта с углеводородом на колонке эффективностью 40 теоретич. тарелок. Состав АС определяли по уд. весу, содержание спирта устанавливали фталатным методом (Anal. Chem., 1947, 19, 1006). Состав I — *н*-гептан и I — *н*-октан находили определением общих упругостей пара двух смесей, содержащих  $\frac{1}{3}$  и  $\frac{2}{3}$  молярных доли каждого компонента.  $CH_3OH$  образует следующие АС с нормальными  $C_6$  —  $C_9$  углеводородами (1-я цифра — т-ра кипения смеси, 2-я — содержание  $CH_3OH$  в вес. %): с  $C_6H_{14}$  49,5°, 26,4%; с  $C_7H_{16}$  58,8°, 46,1%; с  $C_8H_{18}$  62,75°, 67,5%; с  $C_9H_{20}$  64,1°, 83,4%. I образует следующие АС (1-я цифра — т-ра кипения смеси, 2-я — содержание I в вес. %): с  $C_6H_{14}$  68,2°, 3,2%; с  $C_7H_{16}$  93,85°, 17,6%; с  $C_8H_{18}$  108,45°, 43,3%; с  $C_9H_{20}$  115,9°, 71,5%. Тройные АС, образуемые нормальными  $C_6$  —  $C_9$  углеводородами с I и водой (1-я цифра — т-ра кипения смеси, 2-я — содержание I в мол. %, 3-я — содержание воды в мол. %): с  $C_6H_{14}$  61,5°, 2,9%; 19,2%; с  $C_7H_{16}$  78,1°, 7,6%, 41,4%; с  $C_8H_{18}$  86,1°, 14,5%, 60,0%; с  $C_9H_{20}$  90,0°, 18,3%, 69,9%. Библ. 9 назв.

Н. Дабагов  
61842. Непрерывное получение гидроперекиси трет-бутила и перекиси ди-трет-бутила. Звах (Kontinuálna príprava terc. butylhydroperoxydu a di-terc. butylperoxydu. Zvach Ján), Chem. průmysl, 1957, 7, № 2, 78—79 (словацк.; рез. русск., англ.)

$(CH_3)_3COOH$  (I) или  $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$  (II) получают из  $(CH_3)_3CSO_4H$  (III) по схеме:  $(CH_3)_3COH + H_2SO_4 = III + H_2O + 17,97$  ккал/моль;  $III + H_2O_2 = I + H_2SO_4 + 80,85$  ккал/моль;  $I + III = II + H_2SO_4 + 77,65$  ккал/моль. Процесс ведут в стеклянной установке, состоящей из загрузочной части, реакционной колонны (высота 800 мм, внутренний диам. 12 мм) с насадкой из фарфоровых колец (1600 шт., высота 4 мм, внутренний диам. 1 мм, толщина стенок 1 мм) и сборника продуктов р-ции. Все части соединены шлифами на смазке из конц.  $H_3PO_4$  или графита (но не жира). Перед началом работы в холодильник колонны пускают воду (4 л/мин), затем через два крана одновременно подают 7 г/мин эквимолярной смеси III с *р*-ром  $H_2O_2$ . На большой поверхности насадки р-ция протекает быстро; в сборнике через короткое время отделяют верхний слой I. За 8 час получают 2500 г I. Очищ. и высушенный над  $Na_2SO_4$  продукт содержит 13,2% активного кислорода, что соответствует 75%-ному содержанию I. Полученная I имеет т. пл. 3,8—4,8°, т. кип. 4,5—5°/2 мм,  $d_{20}^{20}$  0,896,  $n_D^{20}$  1,4013,  $MR D$  24,42, теплоту диссоциации 39 ккал/моль. Аналогично получают II, т. пл. —48°, т. кип. 12—13°/2 мм,  $d_{20}^{20}$  0,793,  $n_D^{20}$  1,3872,  $MRD$  43,36, теплоту диссоциации 36 ккал/моль. Предложенный способ и аппаратура обеспечивают возможность безопасности и непрерывного получения других перекисей из жидкого сырья. I и II являются инициаторами полимеризации и применяются при получении полиэфирных смол.

И. Елинек  
61843. Новая аппаратура для получения гидроперекиси трет-бутила. Звах, Звахова-Гупманова (Nová aparatura pro výrobu terc. butylhydroperoxydu. Zvach Jan, Zvachová Hupmannová Klára), Chem. průmysl, 1957, 7, № 12, 654—655 (чешск.)

Описана аппаратура для произ-ва трет-бутилгидроперекиси по методу авторов (см. пред. реф.). По сравнению с другими способами процесс отличается безопасностью, непрерывностью и дистанционным управлением.  $(CH_3)_3CSO_4H$  (1 моль) и 30%-ную  $H_2O_2$  (1,2 моля) подают через градуированные капилляры с электромагнитными клапанами в насадочную колонну, охлаждаемую водой. Т-ру процесса замеряют контактным термометром, который выключает подачу сырья при превышении верхнего предела т-ры. Продукт в виде эмульсии стекает в приемник и оттуда в раздели-

тельный сосуд. С помощью электромагнитных клапанов периодически производят разделение слоев. Продукт выпускают в 5%-ный р-р  $\text{NaHCO}_3$ , после чего он становится безопасным. Аппаратура пригодна для промывки других гидроперекисей из жидких в-в.

Т. Зварова

61844. Окисл этилена. Оварэ, Саката, Сава, Хара, Katakuri kōrō, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, прилож., № 2, 215—223 (японск.)

Обзор современных способов получения окиси этилена в различных странах и ее применения в произ-ве хим. продуктов. Библ. 31 назв.

В. Каратаев

61845. Получение ацетата  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилформальдегида. Орловский, Червинская, Клар (Otrzymywanie acetalu  $\beta,\beta'$ -dwuchlorodwuetylowego formaldehydu. Orłowski J., Czerwińska H., Klahr L.), Przem. chem., 1957, 13, № 9, 520—523 (польск.; рез. русск., англ.)

Изучено получение  $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$  (I) конденсацией  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (II) с параформальдегидом (III) в присутствии  $\text{HCl}$ . Выход I 70—79%, аналогичные результаты получены с применением  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ . Примесения посторонних в-в, образующих азеотроп с водой, не требуется, так как сам II образует с водой азеотроп (т. кип. 97,8°). Применяли 96%-ные исходные в-ва, взятые в стехиометрич. кол-вах, с добавлением 1% конц.  $\text{HCl}$ . Равновесие наступает при 100° (содержание I ~ 50%, II ~ 35%) уже через 10 мин. Периодич. процесс проводили, нагревая в колбе смесь II, III и  $\text{HCl}$  при 70—75° до полной деполимеризации III, затем т-ру повышали до 120—160° на время, необходимое для отгонки соответствующего кол-ва азеотропа. Процесс проводили при небольшом избытке III, так как часть  $\text{CH}_2\text{O}$  отгоняна с азеотропом. Практически единственной примесью к I является II (87%-ный I содержит 11% II). Дистиллят представляет собой 30—35%-ный р-р II в воде, содержащий ~3%  $\text{HCl}$  и 0,5%  $\text{CH}_2\text{O}$ . При чистоте исходных в-в 98% конц-я I в неочищ. продукте 93%. Непрерывный процесс проводят в колонне диам. 50 мм, высотой 600 мм. Получают весьма чистый I. Для получения 97,5%-ного I продукт фракционируют в вакууме или экстрагируют II водой (растворимость I в воде ничтожна). Удаление воды в виде азеотропа дает возможность получать I периодич. или непрерывным способом с выходом ~ 90%, считая на II. Неочищ. продукт содержит 90% I и может применяться без очистки. Метод проще и экономичнее методов, описанных в литературе.

З. Рачинский

61846. Синтез карбоновых кислот из олефинов, оксид углерода и воды. Кох (Sintesi di acidi carbossilici da olefine, ossido di carbonio ed acqua. Koch A.), Riv. combust., 1956, 10, № 2, 77—100 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

См. РЖХим, 1958, 37114.

З. Бобырь

61847. Изучение отделения жирных кислот образованием комплекса с мочевиной. III. Об обменной реакции жирных кислот в комплексе с мочевиной. Сакураи (Sukurai Hiroshi), Юси катаку кёкайси, J. Oil Chemists Soc. Japan, 1955, 4, № 6, 26—29 (японск.)

Приготовлены 3 кристаллич. комплекса. 100 г линолевой к-ты (I) с 400 г мочевины (II) и 1200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  образуют 275 г комплекса А. 60 г I с 240 г II и 480 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  дают 203,9 г комплекса В. Из тех же самых кол-в реагентов и  $\text{CH}_3\text{OH}$  при быстром охлаждении получают 192,5 г комплекса С. Соотношение II : I в кристаллич. комплексе соответственно было А 2,88; В 3,03 и С 4,35. При смешении в-ва А со стеариновой к-той (III) или метиловым эфиром III в среде  $\text{C}_6\text{H}_6$  часть I в комплексе заменилась III. В-во В не показало р-ции замены. В случае С значительное кол-во III—II-комплекса образовалось вновь. Присутствие сле-

дов воды в  $\text{C}_6\text{H}_6$  усиливает р-цию замены. Обсуждается механизм р-ции. Часть II см. РЖХим, 1958, 22894.

Н. Соловьев

61848. Разделение смеси этилацетат—этиловый спирт. Натрадзе А. Г., Новикова К. Е., Мел. пром-сть СССР, 1957, № 8, 33—36

Для разделения смеси этилацетат (I) — этиловый спирт (II) предложена двухступенчатая ректификация при различных давлениях, так как существующий метод (отмывка спирта и перегонка промывных вод и влажного эфира) сопряжен с потерями до 45—50% смеси. В 1-й ступени из смеси I—II отгоняется при 117 мм рт. ст. азеотропная смесь (АС), содержащая 17,6% II, в кубе получается чистый II. Дистиллят ректифицируют при обычном давлении, получая в кубе 2-й ступени чистый I, а в парах — АС, содержащая 30,93% II. Разделение осуществляли на стеклянной колонне (высота 1,8 м, диам. 30 мм; насадка — кольца Рашига диам. 5 мм). 1000 г исходной смеси (ИС), содержащей 64,4% I, ректифицировали при 100—105 мм рт. ст. 1-ю фракцию собирали при 24—25° со скоростью 92 г/час, получали 82,5%-ный I (58% от веса ИС). При 25—32,5° со скоростью 74 г/час собирали 2-ю фракцию (11% от веса ИС), кубовый остаток (25% от веса ИС) представлял собой 95%-ный II. 1000 г 1-й фракции ректифицировали при нормальном давлении. При 68—74° со скоростью 84—85 г/час собирали 76%-ный I в кол-ве 51—55% от веса загруженной фракции, при 72—76° со скоростью 55—60 г/час — промежуточную фракцию (5—6%). В кубе оставался 99,7%-ный I (36—41% от веса загрузки). Общий выход I ~ 95%, II ~ 99%. Предложена схема непрерывного разделения смеси I—II, дан расчет высоты колонны.

К. Склобовский

61849. Дополнение к статье «Цианамид кальция в качестве сырья для различных химических продуктов». Лейхт (Ergänzung zu: «Kalkstickstoff als Ausgangsstoff für chemische Erzeugnisse». Leicht Kurt), Chemiker Ztg., 1955, 79, № 21, 737 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 48213.

61850. О синтезе и свойствах тетрабутилмочевины. Федотова О. Я., Проскурин С. А., Пшенцына В. П., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 23, 74—78

Установлено, что при р-ции  $\text{COCl}_2$  с  $\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  (I) на 1-й стадии р-ции образуется главным образом  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCOCl}$  (II); последний с 2-й молекулой I дает  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}_2\text{CO}]$  (III). В р-р 50 ч. I в 250 ч.  $\text{C}_6\text{H}_6$  пропускают 6 час. при 0°  $\text{COCl}_2$  со скоростью 20—25 л/час, получают II, выход 67—68,5%, т. кип. 144—145°/13 мм,  $d$  0,887,  $n_D$  1,4545,  $n_D$  III, выход 20%, т. кип. 173—174°/4 мм,  $d$  0,8828,  $n_D$  1,4539. При смешении 1 моля I с 1 моля II (экзотермич. р-ция) образуется III; продолжительность р-ции 3,5—4 часа, в конце р-ции смесь нагревают до 140°; выход 50%. Приведены табличные данные, показывающие влияние изменений условий р-ции на выход продуктов. III является пластификатором и стабилизатором для поливинилхлорида, а также пластификатором для нитро- и этилцеллюлозы. С ацетилцеллюлозой III не совмещается. Высокая летучесть III снижает ее практич. ценность.

А. Травин

61851. Непрерывный способ получения диалкилфосфитов. Кампбелл, Чадвик, Кауфман (Continuous process for preparing dialkyl phosphites. Campbell Charles H., Chadwick David H., Kaufman Samuel), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1871—1874 (англ.)

Реакцией 1 моля  $\text{PCl}_3$  с 2,9—4,2 моля спирта ф-лы  $\text{ROH}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{н-н-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{н-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{н-C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{н-C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , циклогексил, 1-метилбутил, 2-этилгексил, 2-бутилоктил) получают диалкилфосфиты ф-лы  $(\text{RO})_2\text{PHO}$ . Реагенты в тужом соотношении (с регу-



жиромой скоростью) поступают из отдельных резервуаров, находящихся под давлением  $N_2$ , в реактор, находящийся под атмосферным давлением и состоящий из заключенного в трубку размером  $40 \times 203$  мм сопла (концентрически расположенные стеклянные трубки диам. 10 мм и 6 мм, оттянутые концы которых имеют отверстия 2 мм); р-ция происходит в разбрызгивающем сопле. Реактор соединен с башенным скруббером для удаления  $HCl$  — колонны диам. 5 см и длиной 50 см с насадкой  $\sim 6$  мм. Жидкий продукт удаляют из реактора со скоростью, поддерживающей миним. уровень жидкости, необходимый для создания жидкостного затпора. Продукт охлаждают до  $t$ -ры  $\sim 0^\circ$ , если R содержит 1–3 атома C, и подают (для удаления низкокипящих в-в) на отпарную колонну длиной  $\sim 91$  см с насадкой  $\sim 6$  мм, работающую под вакуумом. Диалкилфосфиты получают с выходом 65–96%. Продукты могут применяться как инсектициды, пластификаторы и огнезащитные средства. Приведена технологич. схема.

И. Шалавина

61852. Реакция алкенилфенолов с формальдегидом. Имото, Адзума (Imoto Eiji, Azuma Keiiti), Koré когаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 8, 599–602 (японск.)

$60.4 \text{ г } CH_2=CHCH_2Br$ , 54 г  $n$ -крезола, 74 г  $K_2CO_3$  и 174 г ацетона кипятили 13 час. с обратным холодильником, затем смесь экстрагировали эфиром и перегоняли. Получили  $n$ - $CH_3C_6H_4OCH_2CH=CH_2$ , т. кип.  $101-102.5/16$  мм. Нагреванием  $n$ - $CH_3C_6H_4OCH_2CH=CH_2$  при  $210-215^\circ$  в течение 18 час. получили  $2,4-CH_2=CHCH_2-(CH_3)_2C_6H_3OH$  (I), т. кип.  $105-110/6$  мм. 40 г I обрабатывали в автоклаве 100 г  $KOH$  при  $170-180^\circ$  в течение 3.5 часа, получили  $2,4-CH_2=CHCH_2-(CH_3)_2C_6H_3OH$  (II), т. кип.  $118-121/10$  мм. Восстановление II над скелетным Ni при  $30-40^\circ$  привело к образованию  $2,4-(CH_3)_2C_6H_3OH$ , т. кип.  $117-118/14$  мм. Аналогично получили  $2,6-(CH_3)_2C_6H_3OH$  (III), 2-аллилфенол и 2-пропенилфенол. 3.68 г II обрабатывали 5.3 мл 38.3%-ного  $HCHO$  (III) в присутствии 1 мл 6 н.  $HCl$  или 1 н.  $HCl$  и  $CH_3COOH$  на кипящей ацетоновой бане, уменьшение кол-ва III определяли по способу, основанному на применении  $KCN$ . В присутствии 6 н.  $HCl$  и 1 н.  $HCl$  II реагировал, соответственно, с 2.8 и 1.9 экв. III; это свидетельствовало о том, что происходила не только фенольная конденсация, но в р-ции участвовали также и двойные связи. Это подтверждалось выделением 4-(2'-окси-5'-метилфенил)-5-метил-1,3-диоксана, т. пл.  $67-68^\circ$ , при помощи экстрагирования маслянистого продукта р-ции эфиром и вакуум-перегонки экстракта. Реакционная способность двойной связи в I доказана также на основании расхода III, хотя попытка выделения промежуточного продукта оказалась безуспешной. Была изучена скорость р-ции I и II с III. Аналогичные опыты с  $2,4-(CH_3)_2C_6H_3OH$ ,  $2,6-(CH_3)_2C_6H_3OH$  и  $2,4-CH_2=CHCH_2-(CH_3)_2C_6H_3OH$  и 2-аллилфенолом и 2-пропенилфенолом показали, что р-ция пропенилфенолов с III происходила преимущественно по двойным связям, затем между алкенильной группой и фенольными ядрами и, наконец, между III и фенольными ядрами. Для аллилфенолов преобладающей р-цией являлась р-ция между III и фенольными ядрами, затем — между III и алкенильной группой и, наконец, р-ция алкенильной группы с фенольными ядрами. Далее было установлено, что трудность р-ции между фенольными ядрами и III не зависела от рода боковой цепи, напр. от того, являлась ли она аллильной, пропенильной или пропильной группой. Со щел. катализатором единственно возможной р-цией была р-ция между фенольными ядрами и III.

Chem. Abstr., 1956, 50, № 8, 5555f–5556a.

Katsuya Inouye

61853. Жидкофазное окисление циклогексана воздухом под давлением. IV. Цепной механизм инициирования начальной стадии реакции и дальнейшее замедление процесса. Ота, Тэдзукэ (Ohta Nobuto, Tezuka Takashi), Koré когаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 680–686 (японск.)

Изучено образование циклогексанола (I) и циклогексанона (II) в процессе окисления кислородом воздуха циклогексана (III) при различных давлениях  $O_2$ . Наблюдалось, что в опытах с парц. давлением  $O_2$  от 0.3 до 2.3 ат при  $0^\circ$  критич.  $t$ -ра  $130-140^\circ$ ; выше этой  $t$ -ры скорость р-ции определяется скоростью растворения  $O_2$  в жидкой фазе, а ниже — скоростью окисления. Критич.  $t$ -ра повышается с ростом давления  $O_2$ . Нафтены  $Co$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Hg$ ,  $Fe$ ,  $Al$ ,  $Cu$ ,  $U$  вызывают образование лерадикальных соединений. При прямом окислении III или при вторичном окислении I и II получались высококипящие соединения (адипиновая к-та и др.). Окисление III происходило в начальной стадии р-ции и обычно при высоких давлениях  $O_2$ . Отношение образования I и II из III к образованию высококипящих в-в было  $\sim 4-5$ . Окисление I и II в смеси с III протекает легче, чем окисление I или II в отдельности, а окисление III замедляется присутствием I и II. Часть III см. РЖХим, 1957, 72576.

А. Слинкин

61854. Стирол. Одуэн (Le styrène. Audouin André), Rev. méd. navale, 1957, 12, № 1, 67–76 (франц.)

Краткое описание физ. и хим. свойств стирола (I), методов произ-ва I в различных странах, применения I в пром-сти синтетич. каучука, полистиролов, связующих в-в для красок и лаков, в пром-сти полиэфирных смол; физ. и хим. способы определения I в воздухе и в содержащих I полиэфирных смолах, а также гигиена и техника безопасности в произ-вах, связанных с применением I.

Ю. Вендельштейн

61855. Разделение смесей метилдиоксиана с аллилкарбинолом. Фролов А. Ф., Новикова Г. В., Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1957, 2, 113–128

Смесь 4-метилдиоксиана-1,3 (I) с аллилкарбинолом (II) не может быть разделена обычной ректификацией или экстракцией доступными селективными р-рителями. Для ее разделения была предложена ректификация с толуолом (III) или изооктаном, которые дают азеотропные смеси (AC) только с одним из компонентов. Ректификацию производили на колонке (высота 700 мм, диам. 10 мм) эффективно. 50 теоретич. тарелок. Содержание I определяли гидролизом до  $CH_2O$  и связыванием последнего  $NH_2OH \cdot HCl$ , II — бромид — броматным методом. Исходную смесь состава: 44,6% I, 19,4% II и 36,0% воды обрабатывали пятикратно III (при общем отношении III к смеси 1:2.33). В верхний слой переходило 96,0% I и 91,5% II. При ректификации верхнего слоя собирали AC II-III, т. кип.  $102,5-104^\circ$  (90%-ный выход), которую отмывали водой. Водя. р-р II высаливали  $NaCl$ , органич. слой перегоняли. Общий выход II 78,2%. Остаток после отгонки AC II-III отмывали водой и аналогично выделяли чистый I, выход 81,2%. Для определения высоты экстракторов и установления отношения кол-ва экстрагента к экстрагируемому в-ву определены для различных конц-ий значения коэф. распределения I и II между III и водой, воды между III верхним и нижним слоями и II между водой и III. Приведены таблицы и графики полученных результатов и технологич. схема непрерывного разделения смеси I с II.

К. Склобовский

61856 Д. Синтез алифатических аминов из окиси углерода, водорода и аммиака. Клингер Г. А. Авто-

реф. дисс. канд. хим. н., Ин-т нефти АН СССР, М., 1957

61857 С. Йодистый метил (реактив) (Methyljodid). Чехосл. стандарт 686491, 1957

61858 С. Магний муравьинокислый (реактив) (Magnesijský kyselý). Чехосл. стандарт 686444, 1957

61859 С. Натрий виннокислый, средний (реактив) (Vínan Sodný neutrální). Чехосл. стандарт 686773, 1957

61860 С. Тирон (динатриевая соль пирокатехин-3,5-дисульфокислоты) (реактив) (Tiron). Чехосл. стандарт 687184, 1957

61861 С. Магnezон II (n-нитробензолазо-α-нафтол) (реактив) (Magneson II). Чехосл. стандарт 687134, 1957

61862 П. Проведение фотохимического процесса, в частности для получения симметричного тетрахлорэтана. Заутер (Verfahren zur Durchführung fotochemischer Prozesse, insbesondere zum Herstellen symmetrischen Tetrachloräthans. Sauter Eugen) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 967011, 26.09.57

Для ускорения фотохим. р-ции (применяемая область длин волн  $10^3$  мк —  $10^4$  мк) между жидкостью и газом предложен способ распыления жидкой фазы в газовой фазе с помощью ультразвука, чем достигается большая скорость р-ции за счет большой поверхности соприкосновения фаз. Величина капелек жидкости  $\leq 2$  мк при миним. частоте звука 2 Мгц. Способ, в частности, может быть применен для непрерывного получения тетрахлорэтана фотохим. хлорированием дихлорэтилена в жидкой фазе. А. Слинкин

61863 П. Производство хлорированных соединений. Горленко, Маркотт, Льюк (Production of chlorinated compounds. Horlenko Theodore, Marcotte Frank B., Luke Oren V.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2770661, 13.11.56

Усовершенствование способа произ-ва продуктов теломеризации этилена (I) с  $\text{CCl}_4$  (II) общей ф-лы  $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  в присутствии инициаторов свободнорадикальной полимеризации под давлением состоит в том, что II предварительно насыщают воздухом или  $\text{O}_2$  при 30°, полученный р-р продувают I, свободным от  $\text{O}_2$  в течение 2—20 (лучше ~ 20) мин. с целью удаления части  $\text{O}_2$  из р-ра, после чего смесь I и II нагревают в отсутствие р-рителя при 50—150° (90—95°) и давл. 5—1000 (~ 56) ат в присутствии 0,2—0,4%  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ . Необходимое давление в системе поддерживают периодич. добавлением I. Скорость р-ции зависит от времени продувания I в р-р  $\text{O}_2$  в II. При времени 2 мин. р-ция идет медленно и требует подвода тепла, при 10 мин. идет с умеренной скоростью и требует охлаждения, при 20 мин. идет быстро, причем поддержание необходимой т-ры затруднено даже интенсивным внешним охлаждением, а при 30 мин. носит характер взрыва, разрушающего аппаратуру. Мол. вес теломеров зависит от т-ры р-ции. Так, при 70° в основном получают теломер с n=2, а при 145° с n=3. При 90—95° в р-цию вступает 37% II, а при 90—120° 10% II. Указанное усовершенствование позволяет проводить р-цию теломеризации с желаемой скоростью и приводит к устойчивым результатам. Л. Герман

61864 П. Обработка ненасыщенных спиртов или их производных. Блазер, Штейн (Verfahren zur Behandlung von ungesättigten Alkoholen oder deren Derivaten. Blaser Bruno, Stein Werner) [Henkel & Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 965697, 13.06.57

Низшие и высшие ненасыщ. спирты и их производные, напр. сложные или простые эфиры или ацетали, сбрасывают карбонильными Со или Fe при 150—300°

под давлением СО в отсутствие других в-в, содержащих реакционноспособный атом Н. Продукты, имеющие новые физ. и хим. свойства, после соответствующей обработки можно использовать в качестве пластификатов, моющих или пленкообразующих в-в. Предполагается, что превращения обусловлены перемещением двойной связи с образованием изомерных спиртов, в частности виниловых, которые претерпевают дальнейшие превращения, и в результате р-ции изомеризации, полимеризации, конденсации образуются продукты с новыми свойствами. В автоклав емк. 100 мл помещают 60 г олеилового спирта (йодное число 92, гидроксильное число 208, т. пл. 17°) и 5 г катализатора (Со :  $\text{ThO}_2$  :  $\text{MgO}$  : кизельгур в отношении 100 : 5 : 6 : 200). Автоклав встряхивают при 180—190° и давлении СО 150 ат в течение 7 час., отфильтровывают катализатор и промывают 5%-ным р-ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , удаляют соединения Со, отмывают водой к-ту и перегоняют выделяющийся продукт со следующими свойствами: йодное число 61, гидроксильное число 138, карбонильное число 50, т. пл. 29°. Аналогичной обработке подвергали алиловый спирт, спермацетовый спирт и уксусонильный эфир, полученный из спермацетового масла. В. Шарф

61865 П. Выделение этиленгликоля из его смеси с пропиленгликолем. Белл (Isolation of ethylene glycol from a mixture also containing propylene glycol. Bell John Barr, Jr) [Jefferson Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2775623, 25.12.56

Этиленгликоль (I), получаемый из  $\text{C}_2\text{H}_4$ , обычно содержит немного пропиленгликоля-1,2 (II). Для выделения I смесь I и II нагревают до 140—160° с дегидратирующими катализаторами (K), при этом II отщепляет воду и превращается в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  (III) и 2,6-диметил-1,4-диоксан (IV), которые отгоняются вместе с водой. Нагревание ведут до полной дегидратации II (до прекращения разделения продуктов отгонки на воду и органич. фазы). Остаток, состоящий главным образом из I и K, нейтрализуют и I выделяют дистилляцией. В качестве K используют  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaHSO}_4$ , ароматич. или алифатич. сульфокислоты в кол-ве от 0,5 до 20% (1—10% к общему весу гликолей). Дегидратацию можно вести в присутствии инертных р-рителей (углеводородов), благодаря чему меняется соотношение между кол-вами III (уменьшается) и IV (увеличивается). 4 ч. 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  добавляют к 96 ч. смеси, содержащей 90% I и 10% II, нагревают при 150—160° и при этом II почти количественно превращается в III и IV (75% и 25% по весу, соответственно), которые отгоняются вместе с водой. Нагревание продолжают до тех пор, пока получаемый из реакционной смеси при 180° конденсат перестает делиться на две фазы (образующийся в этих условиях из I 1,4-диоксан растворим в воде). Остаток нейтрализуют щелочью и из него получают чистый I (74% от веса взятой на дегидратацию смеси I и II). А. Артемьев

61866 П. Получение ацетальдегида. Бан Мамору, Ида Фумико [Таока сэнрё сэйдзё кабусики кайсё, Таока сахэй]. Японск. пат. 3674, 30.05.55

Ацетальдегид (I) получают гидратацией  $\text{C}_2\text{H}_2$  (II) с применением катализаторов (K) — водн. р-ров Zn- или Cd-солей с pH 2,0—6,0. Р-цию проводят в жидкой фазе при 100—250° и давл. > 10 ат, конц-ию I в реакционном р-ре поддерживают < 10%; во избежание побочных р-ций, pH поддерживают в пределах 2,5—6,0 добавлением к водн. р-ру K минер. или органич. к-т. Р-р K можно использовать многократно. Р-р 29 г кристаллич.  $\text{ZnSO}_4$  в 180 г воды (pH 4,6) помещают в автоклав (емк. 1 л) и вводят II до давл. 22 ат, встряхивают автоклав при нагревании до 140°; давления возрастает до ~ 40 ат. В течение 4 час. поглощается 0,125 моля II конц-ия I в реакционной жидкости составляет ~ 3%.



Перегонкой выделяют 5,6 г чистого I, выход 95% на пятый II, кол-во побочных продуктов < 0,5%. К р-ру 12 г Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в 360 г воды (рН 6,2) добавляют 3 г СН<sub>3</sub>COOH (рН р-ра 4,2), помещают р-р в автоклав, вводят II до 20 ат и нагревают при 170°; II поглощается со скоростью 0,1 моля в 1 час; через 2,5 часа реакционную жидкость перегоняют, получают 9,5 г I. В автоклав (емк. 1 л) с мешалкой помещают 500 мл 23%-ного водн. р-ра ZnCl<sub>2</sub> (рН 4,6), при нагревании до 150° вводят II до давл. 30 ат. В процессе р-ции вводят р-р К и новые порции II. Скорость р-ции 2 моля II на 1 л реакционной жидкости в 1 час, конц-ия I в продукте р-ции ~ 1%, выход чистого I 96,9%. В р-р 18,5 г безвод. CdCl<sub>2</sub> в 180 г воды (рН 3,8) вводят II до давл. 22 ат, нагревают при 140°; через 3 часа поглощается 0,174 моля II, конц-ия I в реакционной жидкости ~ 4%. Перегонкой выделяют 7,2 г I. К р-ру 14 г Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в 180 мл воды добавляют 3 г СН<sub>3</sub>COOH до рН 4,2, вводят II до давл. 20 ат, при т-ре р-ции 170°, получают I, выход 85%. В. Каратаев

61867 П. Окисление углеводов (Oxidation of aliphatic hydrocarbons) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. Пат. 724240. 5.01.55

Продукты окисления алифатич. алканов и алкенов с 7-12 атомами С (главным образом спирты или кетоны с 7-12 атомами С) получают нагреванием углеводородов при 50-180° (80-150°) с  $O_2$  или воздухом в присутствии органич. гидроперекиси (1-20% от веса реакционной массы), желательнo имеющей третичный атом С (напр., гидроперекиси третичного бутила или кумола), и инертного в условиях р-ции шел. в-ва (гидроксис, окис, карбонат или бикарбонат Na, K, Li, Mg, Ca и Ba), взятого в кол-ве 0,001-3% от веса реакционной смеси. В качестве исходных в-в можно применять индивидуальные углеводороды (гептан, 2,5-диметилгексан, триметилпентан, 2-этилгексен, *n*-додекан), а также фракции природного бензина (БФ), алкилбензины и фракции неразветвленных парафинов  $C_7$ - $C_{10}$ , выделенные посредством аддуктов с мочевиной. Реакционная смесь обычно содержит альдегиды, спирты, кетоны, сложные эфиры и к-ты. Выход спиртов может быть повышен гидрированием продуктов (до 40% после отделения кислородных соединений от углеводородов). Добавочное кол-во спиртов может быть получено омылением сложных эфиров. Отмечено применение гидроперекиси третичного бутила для окисления БФ нагреванием ее в автоклаве с MgO и  $O_2$ , а также для окисления 2,4-диметилпентана, БФ, *n*-гептана и октена-1 нагреванием их с  $NaHCO_3$  и  $O_2$  в автоклаве; при этом образуются сложные эфиры и к-ты. Продукты окисления БФ и октена-1 гидрируют над скелетным Ni и после омыления спиртовым  $K_2CO_3$  получают спирты. В. Шекин

61868 П. Получение производных малонового диальдегида. Цукамото Масаси, Судзуки Тэцуя, Танака Юсуке, Такэбэ Сабуро, Суго Гонтэи [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4510 14.06.56

106 г  $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$  и 86 г  $\text{CH}_2=\text{CHOCOSCH}_3$  обрабатывают смешанным катализатором из 2,5 г 60%-ной  $\text{HF}$  и 4 г  $\text{HgO}$ , размешивают 10 час. при  $30^\circ$ , затем 30 мин. с 10 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , осадок отфильтровывают и фильтрат фракционируют. Получают 66,2 г  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{OCOSCH}_3$ , т. кип.  $76-77^\circ/7$  мм, 32,8 г  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ , т. кип.  $58-60^\circ/7$  мм, и 8,6 г  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{OCOSCH}_3$ , т. кип.  $85-92^\circ/7$  мм. Аналогично, 148 г  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , 86 г  $\text{CH}_2=\text{CHOCOSCH}_3$ , 2 г  $\text{BF}_3$  и 5 г  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$  образуют 101,8 г  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OCOSCH}_3$ , т. кип.  $80-82,5^\circ/3,5$  мм, 34,5 г  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  и 37,2 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OCOSCH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ , т. кип.  $92-95^\circ/3,5$  мм.

Я. Данюшевский

61869 П. Получение 2-метилдо-3-кетобутилена-1,2. Гримме, Вёльнер (Verfahren zur Herstellung von 2-Methylol-3-ketobuten-(1,2)). Grimme Walter, Wöllner Johannes [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 965402, 6.06.57

3,3,3-триметилолацетон, получаемый из ацетона и формальдегида по пат. ФРГ 959643 (РЖХим, 1958, 37369) нагревают в вакууме при  $t$ -ре  $> 100^\circ$  (120—250°) в присутствии водоотнимающих средств ( $H_2PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CH_3C_6H_4SO_3H$ , пемза, гидратированная  $Al_2O_3$ , гидросиликат Al), при этом отщепляется 1 моль  $CH_2O$  и 1 моль воды. Р-ция идет по схеме:  $CH_3COC(CH_3)_3 \rightarrow CH_3COC(CH_2OH) = CH_2 + CH_2O + H_2O$ . 100 г кристаллич. 3,3,3-триметилолацетона и 4 г пемзы растирают в ступке. Смесь постепенно нагревают в вакууме до 180—210°, при этом отщепляется вода. После отгонки воды при 80—95°/18 мм рт. ст. отгоняют 66 г (99%) 2-метил-3-кетобутена-1,2, который очищают повторной перегонкой. 2-метил-3-кетобутен-1,2 применяют для получения бесцветных синтетич. смол, как р-ритель и в качестве полупродукта для фармацевтич. пром-сти.

Я. Данюшевский

61870 П. Получение  $\alpha$ -моногалоидкетонов. Тани-  
гута Кандзи, Эноки Китидзи, Араки Ма-  
сао [Нихон сода кабусяки кайся]. Японск. пат. 4512,  
14.06.56

58 ч.  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , 13 ч. конц.  $\text{HCl}$  и 85 ч. воды обрабатывают при  $0,5^\circ 71$  ч.  $\text{Cl}_2$ . Через некоторое время верхний слой переносится и получают 77 ч.  $\text{ClCH}_2\text{COCCH}_3$ . Аналогично при  $0^\circ 72$  ч.  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ , 17 ч. конц.  $\text{HCl}$  и 100 ч. воды обрабатывают 71 ч.  $\text{Cl}_2$ . Получают 91 ч.  $\text{CH}_3\text{COCCHClCH}_3$ . Я. Данишевский

Я. Данюшевский

61871 П. Получение высших неразветвленных алифатических монокарбоновых кислот или их метиловых эфиров. Баронетка, Фукс (Verfahren zur Herstellung von langketigen unverzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder deren Methylestern. Baronetzky Elfriede, geb. Dickersbach, Fuchs Walter). Пат. ФРГ 960188, 21.03.57

Указанные к-ты или их метиловые эфиры получают совместным электролизом монокарбоновых к-т с 14—30 атомами С с метиловыми эфирами дикарбоновых к-т с 6—12 атомами С в безводн. р-ре  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . Электролиз ведут при  $\sim 5$  а до достижения постоянной щелочности р-ра. 45 г  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  и 75 г  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  подвергают совместному электролизу в  $\sim 0,5$  н. р-ре  $\text{CH}_3\text{ONa}$  при 5,6 а. Электролиз заканчивают через 3 часа. В процессе электролиза напряжение повышают с 12 в до 28 в. Горячей фильтрацией с выходом 16% выделяют *n*-триаконтан. Горячий спирт. р-р выливают в ледяную воду, при этом получают 41% метилового эфира арахисовой к-ты и 17%  $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$ . Из 31 г  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  и 5 г  $n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  в среде  $\sim 0,5$  н.  $\text{CH}_3\text{ONa}$  электролизуют (2 часа, 5,5 а, 18—28 в) получают 13,2% *n*-тетраэтриаконтана, 20,4%  $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$  и 38%  $n\text{-C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOCH}_3$ .

А. СЛИНКИН

61872 П. Получение ангидрида масляной кислоты. Мацуда, Йосиро, Накахара Йосино, Като Рикитаро, Сирасава Сёдзо [Дайнихон сэру-ридо кабусики кайся]. Японск. пат. 4513. 14.06.56

В смесь из 144 г  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ , 153 г  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{O}$  (I), 80 мг  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Co}$  и 150 мг  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Si}$  при  $60^\circ$  в течение 2,5 часа пропускают  $\text{O}_2$  со скоростью 0,43 г/мин и получают 320 г жидкого продукта. Фракционированием 200 г этого продукта получают фракцию с т. кип.  $59-65^\circ/40$  мм, состоящую преимущественно из  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с небольшим кол-вом  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , фракцию с т. кип.  $62-70^\circ/10-20$  мм, состоящую из  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и небольшого кол-ва I, и фракцию с т. кип.  $68-80^\circ/6-10$  мм, содержащую 98% I и 2%  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ , выход I 77,8%, считая на  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ . Я. Далеишевский

Я. Давыдовский

61873 П. Получение винилацетата с помощью пылевидного катализатора. Ногут, Хироси [Нихон госэй какаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6111, 31.08.55

Винилацетат (I) получают из  $C_2H_2$  (II) и  $CH_3COOH$  (III) в реакторе (P) с движущимся пылевидным (псевдооживленным) катализатором (K). P представляет собой колонну из 3 секций с задерживающими K диафрагмами. В случае заполнения K 2 секций R при  $t$ -ре  $p$ -ции 213,8°, скорости подачи II 502 л/час и III 393 г/час (мол. отношение II к III = 3,45:1) конверсия III 64,5% при выходе I 204 г/час на 1 л K или 82,8% на превращенную III. В случае заполнения K лишь одной секции R (216°, скорость подачи II 493 л/час и III 344 г/час) конверсия III 48,0%, а выход I 95 г/час на 1 л K (59,1% на измененную III); увеличение скорости подачи III повышает выход I. Приведена схема P.

О. Нефёдов

61874 П. Гидролиз эфиров органических кислот. Накао, Кавамити, Тэсима, Мацуда [Нихон кабайдо когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3661, 19.05.56

Эфиры нагревают с водой под атмосферным или повышенным давлением в присутствии катионообменных смол. При пропускании через катионообменную смолу смеси 36,2% этилацетата, 19,77%  $C_2H_5OH$  (I) и 44,03% воды получают следующие результаты [указаны скорость потока (СП), проходящего через данный объем контактного пространства, в  $м^3/м^3 \cdot час$ ,  $t$ -ра, давление в атмосферах, степень гидролиза в %]: 2, 70, 1, 45,7; 10, 70, 1, 20,0; 20, 70, 1, 11,5; 30, 70, 1, 8,3; 10, 130, 7, 50,2; 20, 130, 7, 48,0; 30, 130, 7, 43,9; 60, 130, 7, 32,0. Гидролиз этилпропионата в смеси его (24,5%) с I (35,1%) и водой (40,4%) уменьшается с 43,6 до 9,8% при увеличении СП с 1 до 20  $м^3/м^3 \cdot час$  (70°, 1 ат) и с 43,5 до 37,0% при повышении СП с 20 до 60  $м^3/м^3 \cdot час$  (130°, 8 ат).

О. Нефёдов

61875 П. Получение алифатических дикарбоновых кислот. Фосс, Циммерман (Verfahren zur Herstellung aliphatischer Dicarbonsäuren. Voss Walter, Zimmermann Rolf). Пат. ГДР 13903, 08.10.57

Щелочные или щел.-зем. соли  $\alpha$ -окси- или  $\alpha,\alpha'$ -диоксидикарбоновых гидрируют в водн. р-рах или суспензиях  $H_2$  в присутствии 5—10% катализатора гидрирования при  $t$ -ре  $> 240^\circ$  и 150—300 ат. 60 г Са-соли  $\alpha,\alpha'$ -диоксинадиновой к-ты суспендируют в р-ре 5 г NaOH в 250 мл воды, добавляют 4—6 г скелетного Ni, смесь обрабатывают  $H_2$  в качающемся автоклаве 4 часа при 270° и 250 ат до прекращения поглощения  $H_2$ . Катализатор отфильтровывают, р-р подкисляют  $H_2SO_4$  (по конго) и экстрагируют эфиром. Из экстракта выделяют ~ 15 г  $HOOC(CH_2)_4COOH$ , т. пл. 148—150°; кроме того, получают немного валериановой и тетрагидрофуран-2,5-дикарбоновой к-ты. Из 40 г Na-соли  $\alpha,\alpha'$ -диоксидипиновой к-ты в 40 мл воды, 4 г  $NaHCO_3$  и 5 г скелетного Со в тех же условиях (время гидрирования 6—8 час.) получают 13 г  $HOOC(CH_2)_4COOH$ . К р-ру 30 г Na-соли  $\alpha$ -оксиглutarовой к-ты добавляют 2 г NaOH и 5 г скелетного Со, смесь обрабатывают  $H_2$  при 260° и 200 ат. Выделяют 8 г  $HOOC(CH_2)_4COOH$ , т. пл. 95—97°.

А. Слинкин

61876 П. Получение продуктов конденсации из ацетилена, окиси углерода и спиртов (Process for the preparation of condensation products from acetylene, carbon monoxide and alcohols) [Lonza Electrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 732123, 22.06.55

$C_2H_2$  (I), CO и спирты конденсируют в присутствии катализаторов (K) — металлов группы Fe или их галлоидных соединений, в частности содержащих Со, или чистого (напр., скелетного) Со при  $t$ -ре  $< 120^\circ$

(80—100°), давл.  $> 50$  ат (200—400 ат), парц. давления  $I \leq 21$  ат и парц. давления CO  $\geq 100$  ат; СО берут в избытке по отношению к I. Продукт р-ции в зависимости от отношения кол-в спирта и I содержит 3—40% сложного эфира II (II—3-кетопимелиновая к-та), а также сложные эфиры янтарной, фумаровой, малеиновой и акриловой к-т. I обычно растворяют в алкиловом или аралкиловом спирте; в качестве добавочного р-рителя выгодно применять смесь образующихся сложных эфиров или (в случае фракционирования продукта р-ции) только сложные эфиры, кипящие ниже сложных эфиров II. В метаноле, содержащем скелетный Со, под давлением растворяют I, вводят СО до 250 ат и автоклав нагревают при 85°, пока не прекратится абсорбция СО, при давл.  $> 200$  ат. После охлаждения и удаления газов дополнительно порознь вводят I и СО до давл. 200 ат и содержащее опять нагревают до 85°. Эти операции повторяют 5 раз с использованием остатка от предыдущей операции как добавочного р-рителя и остающегося метанола. Перегонкой выделяют фракцию, содержащую метиловый эфир II. Если вводят только СО до давл. 200 ат, то после 5-кратного повторения операции, кроме эфира II, получают также смесь метиловых эфиров других указанных к-т. М. Щенкин

61877 П. Получение метилянтарной кислоты и ее солей. Бавли, Кнут (Preparation of methylsuccinic acid and metal salts thereof. Bawley Abraham, Knuth Charles J.) [Chas. Pfizer & Co.]. Пат. США 2773897, 11.12.56

Усовершенствование способа получения метилянтарной к-ты (I) гидрированием итаконовой к-ты (II) состоит в том, что р-цию проводят в водн. р-ре щелочи (напр., NaOH) в присутствии 1—6% (от веса II) скелетного Ni-катализатора (K) при 45—200° (50—150°) и 3,5—140 ат в течение 0,5—5 час. Лучшие выходы I получают, если кол-во взятой щелочи по крайней мере достаточно для нейтрации всех  $COOH$ -групп II и если кол-во поглотившегося  $H_2$  составляет ~ 1 моль на 1 моль II. По окончании процесса K отфильтровывают, фильтрат подкисляют (напр., HCl,  $H_2SO_4$ ), смесь высушивают, I экстрагируют р-рителем и кристаллизуют. I можно также выделить непосредственной экстракцией подкисленного р-ра р-рителем. Диметаллич. соль I выделяют известными методами из фильтрата после удаления K. Моно- и диалкиловые эфиры I получают этерификацией остатка (после высушивания подкисленного фильтрата) соответствующим спиртом в присутствии HCl или  $H_2SO_4$ . 564 г II диспергируют в 780 мл воды и нейтрализуют NaOH (351 г). К р-ру добавляют 2,3% (от веса II) K и нагревают 4 часа при 50—90° под давлением  $H_2$  126 ат. Понижающееся по ходу р-ции давление периодически доводят до 126 ат. Процесс прекращают, когда кол-во поглощенного  $H_2$  становится эквивалентным кол-ву II. K отфильтровывают, фильтрат подкисляют HCl до pH 2 и высушивают. Остаток экстрагируют эфиром для отделения NaCl, экстракт упаривают досуха, остаток кристаллизуют из ацетона. Получают 504 г I (вместе с I, выделенной при повторном концентрировании маточных р-ров), т. пл. 110—110,5°. Если к остатку после высушивания подкисленного фильтрата (из 65 г II) добавляют 150 мл  $C_2H_5OH$ , нагревают до 85°, по охлаждении отфильтровывают NaCl, снова смешивают со 100 мл  $C_2H_5OH$  и фильтруют, а от объединенных фильтратов отгоняют р-ритель, то получают моноэтиловый эфир I,  $n_D^{20}$  1,4305, который этерификацией с  $C_2H_5OH$  в присутствии HCl или  $H_2SO_4$  превращают в диэтиловый эфир I. И. Шалавин

61878 П. Бис-(трифторэтиловый) эфир фумаровой кислоты. Барр, Лолор (Bis (trifluoroethyl) fumarate. Barr John T., Lawlor Francis E.) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Пат. США 2778850, 22.01.57

Смесь  $CF_3CH_2OH$  ~ 16 час растворяет в-ва, т. п. р-р промывают. По-дой к-ты  $C_2H_6$ , спирт, сополимерную терм.

61879 П. водород, лотам, гидрогено, fumaric, Ver g o, 2774785, Присое,

(малеино, метиловый, гим эфир, при 18—6, HCl или K, газ процу, леиновой, Через 4 ч, вают в во, кают эфир, Перегонк,  $-COOC_2H_5$ , моноэтил, вой к-те, ло.

61880 П. Мак-К, anhydri, R ch e l, Пат. CL, Тетраг,

у-бутирол, кового а, (K), скел, инем NaO, при 175—, ного Ni 2, скелетно, годны пр, меняют д, ся авток, скелетно, Водух у, 65° и наг, дут 3,5 ч, отделяют, пленочно, удаляют, 5 мл рт., ты объед, ретия, та,  $n_D^{20}$  1,405, Гидриро, летного, Выходы, давления, лият для, Процесс, тирован, 61881 П., марову, acid to



Смесь 230 г хлорангидрида фумаровой к-ты и 310 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  нагревают 4 часа при  $85^\circ$  и оставляют на  $\sim 16$  час. Кристаллы отфильтровывают, а фильтрат растворяют в 225 г  $\text{CHCl}_3$  и охлаждают. Получают 362 г в-ва, т. пл.  $37,5-38,5^\circ$ . Часть в-ва растворяют в  $\text{CHCl}_3$ , р-р промывают 5%-ным  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , высушивают и охлаждают. Получают бис-(трифторэтиловый) эфир фумаровой к-ты (I), т. пл.  $39,5^\circ$ , растворимый в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , спиртах и кетонах. Приведен пример проведения сополимеризации I с  $\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ . Получают твердую термопластичную смолу, устойчивую к окислению.

Л. Герман

61879 П. Присоединение хлористого или бромистого водорода к маленовой, фумаровой и акриловой кислотам или к их эфирам. Уайстрак (Addition of hydrogen chloride or hydrogen bromide to maleic, fumaric, or acrylic acids or their esters. W y s t r a c h V e r n o n P.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2774785, 18.12.56

Присоединение HCl или HBr к  $\alpha, \beta$ -ненасыщ. к-там (маленовой, фумаровой и акриловой), а также к их метиловым, этиловым, бутиловым, изобутиловым и другим эфирам изучалось в среде диметилформамида (I) при  $18-60^\circ$ . Р-р соответствующего в-ва в I насыщает HCl или HBr, не давая т-ре подниматься выше  $60^\circ$ . HCl-газ пропускают в смесь 86,1 г диэтилового эфира маленовой к-ты и 30 мл I. Т-ра повышается с  $18$  до  $60^\circ$ . Через 4 часа смесь содержит 27,7 г HCl. Продукт выливают в воду, органич. слой отделяют, водн. слой извлекают эфиром; экстракт и органич. слой смешивают. Перегонкой в вакууме выделяют  $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOCCH}_2\text{CHCl}-\text{COOCH}_2\text{H}_5$ , выход 76,1%. При присоединении HCl к моноэтиловому эфиру фумаровой к-ты и HBr к акриловой к-те выходы составляют 91,2% и 86% соответственно.

А. Слинкин

61880 П. Гидрирование маленового ангидрида. Мак-Шейн, Рамзи (Hydrogenation of maleic anhydride. McShane Herbert F., Jr, Ramsey Robert B., Jr) [E. I. du Pont de Nemours and CO.]. Пат. США 2772292, 27.11.56

Тетрагидрофуран (I), тетраметилентгиколь (II) и  $\gamma$ -бутиролактон (III) получают гидрированием маленового ангидрида (IV) в присутствии катализатора (K), скелетных Ni или Co, получаемых выщелачиванием NaOH сплавов Ni—Al и Co—Al. Р-цию проводят при  $175-300^\circ$  и  $35-840$  ат, при использовании скелетного Ni  $230-260^\circ$  и  $350-840$  ат, а при использовании скелетного Co  $230-280^\circ$  и  $560-840$  ат. Эти условия пригодны при получении I и II. Для получения III применяют давл.  $105-210$  ат. В посеребренный кипящий автоклав емк. 400 мл загружают 100 г IV и 10 г скелетного Co, приготовленного по пат. США 2166183. Водух удаляют продувкой  $\text{N}_2$ , автоклав нагревают до  $65^\circ$  и нагнетают  $\text{H}_2$  до давл. 105 ат. Гидрирование ведут 3,5 часа при  $275^\circ$  и  $770-840$  ат. Органич. продукты отделяют от K 2-стадийной вакуумной разгонкой на пленочном аппарате. В 1-й стадии при 50 мм рт. ст. удаляют продукты, кипящие  $< 100^\circ$ , во 2-й стадии при 5 мм рт. ст. удаляются высококипящие в-ва. Дистилляты объединяют и фракционируют на колонке (30 теоретич. тарелок). Выход 96%-ного I 11%, т. кип.  $64-65^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4054$ ; выход II 64%, т. кип.  $154^\circ/47$  мм,  $n_D^{20} 1,4440$ . Гидрированием 100 г IV ( $250^\circ$ , 140 ат  $\text{H}_2$ ) над 20 г скелетного Co получают I, выход 7% и III, выход 74%. Выходы I, II и III зависят от типа и кол-ва K, т-ры и давления; с использованием скелетного Ni они составляют для I  $3-30\%$ , для II  $0-12\%$ , для III  $16-62\%$ . Процесс можно вести непрерывно, применяя таблетированный K.

А. Слинкин

61881 П. Изомеризация маленовой кислоты в фумаровую кислоту. Добратц (Isomerization of maleic acid to fumaric acid in the presence of gaseous chlo-

rine. Dobratz Elmer H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2758134, 7.08.56

Фумаровую к-ту (I) получают из 20—45%-ного водн. р-ра маленовой к-ты (II) (скрубберные воды, полученные при каталитич. окислении  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), пропуская  $\text{Cl}_2$  в водн. р-р II с одновременным концентрированием до 50—80% (60—65%), нагреванием полученного р-ра до  $85-150^\circ$  ( $105-125^\circ$ ) с одновременным пропуском  $\text{Cl}_2$  и прибавлением к реакционной смеси HCl (катализатор) в таком кол-ве, чтобы на 1 моль II в реакционной смеси приходилось 1—8 (2—6) молей воды, а на каждый моль воды 0,005—0,12 (0,05—0,08) молей HCl. Общее кол-во введенного  $\text{Cl}_2$  1—2 вес.%, считая на II. 1228,4 г неочищ. водн. р-ра, содержащего 320 г II, концентрируют при  $100^\circ$  и атмосферном давлении до 63%-ной конц-ии, одновременно пропуская в смесь  $\text{Cl}_2$  до бледно-желтой окраски р-ра. Затем, продолжая пропускать  $\text{Cl}_2$ , р-р нагревают до кипения и в течение 10 мин. прибавляют 111 г 36%-ной HCl. Выпадают кристаллы I. Затем  $\text{Cl}_2$  пропускают при той же т-ре еще 2 часа. Общее кол-во введенного  $\text{Cl}_2$  5,2 г. Смесь охлаждают до  $\sim 20^\circ$ , I отфильтровывают, промывают разб. HCl, водой и высушивают. Выход I 92% (теор.). Приведены еще 5 аналогичных примеров.

Л. Герман

61882 П. Получение акриламида. Стоддард, Вильямс (Production of acrylamide. Stoddard Edgar A., Williams Stewart F.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2771490, 20.11.56

Предложен непрерывный улучшенный способ выделения акриламида (I) из водн. р-ра сернистого акриламида (II), полученного из  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  воды и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Водн. р-р II при  $20-60^\circ$  ( $40-50^\circ$ ) и перемешивании обрабатывают жидким или газообразным  $\text{NH}_3$ , поддерживая pH 2—7 (3,5—6,5) и конц-ию образующегося I, близкую к насыщению р-ра. Выпадающий  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (III) отделяют, часть водн. р-ра I охлаждают (до т-ры  $\geq 15-20^\circ$ ), выпадающий I отделяют, промывают и сушат, другую часть р-ра I направляют на нейтр-цию для поддержания содержания твердой фазы в реакционной массе в пределах 15—35% (до 50%), что позволяет перекачивать ее насосом. Для этой же цели может служить маточный р-р и вода после промывки III. К 100 ч. воды при  $42^\circ$  прибавляют одновременно 326 ч. II и 67 ч.  $\text{NH}_3$ -газа, поддерживая pH 3—5. Образующуюся массу, содержащую 264 ч. III, при содержании твердого в-ва 51% центрифугируют при  $40^\circ$  для отделения III. Водн. р-р, содержащий 142 ч. I, охлаждают, отделяют I, а маточный р-р вновь используют при нейтр-ции II. При рециркуляции 50- и 80%-ного р-ра I содержание твердого в-ва в реакционной массе составляет соответственно 42 и 34%. Приведена схема процесса.

Г. Никишин

61883 П. Получение N-замещенных амидов карбоновых кислот. Титценталер (Verfahren zur Herstellung von N-substituierten Carbonsäureamiden aus Nitrilen. Titzenthaler Eckart) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. 1009614, 14.11.57 Пат. ФРГ

Моно-N-замещенные и ди-N,N-замещ. амиды карбоновых к-т получают, нагревая под давл.  $50-200$  ат нитрилы насыщ. карбоновых к-т [ $\text{CH}_3\text{CN}$  (I),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ] с одноатомными первичными алифатич. спиртами ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) или простыми эфирами [ $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ ] в присутствии каталитич. кол-в галоида, напр. 0,3—3%  $\text{J}_2$ . Пригодны HJ и  $\text{CH}_3\text{J}$ . В автоклаве из нержавеющей стали смешивают 125 ч. I, 192 ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 2 ч.  $\text{J}_2$  при  $\sim 20^\circ$ , нагнетают CO до давл. 30 ат и смесь нагревают 12 час. при  $290^\circ$  и давлении CO 200 ат. Получают 60 ч. газа, сжижаемого при  $-70^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) и 247 ч. жидкости, разгонкой которой получают следующие фракции: 60— $150^\circ$  4 ч.,  $150-185^\circ$  112 ч.  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$  (т. кип.  $168-172^\circ$ ,

выход 45, считая на I), 185—200° 21 ч., 200—215° 66 ч. ( $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ , выход 30%). Аналогично из 100 ч.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ , 160 ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 0,7 ч.  $\text{J}_2$  за 24 часа получают 213 ч. продукта, разгонкой которого выделяют 123 ч. фракции с т. кип. 170—200°, содержащей  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$  (т. кип. 185°, выход 61%), 18 ч. фракции с т. кип. 200—208° ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONHCH}_3$ , выход 10%). 82 ч. I, 230 ч.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 22 ч.  $\text{J}_2$  нагревают в автоклаве 24 часа под давлением  $\text{N}_2$ . Разгонкой продукта получают 52 ч. фракции с т. кип. 180—200° [ $\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , т. кип. 186°, выход 25%] и 98 ч. фракции с т. кип. 200—210° ( $\text{CH}_3\text{CONHC}_2\text{H}_5$ , т. кип. 206°, выход 57%). 123 ч. I 185 ч.  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  и 2 ч.  $\text{J}_2$  под давлением  $\text{N}_2$  загружают в автоклав и перемешивают 24 часа при 290° и под давлением  $\text{N}_2$ . Получают 176 ч. жидкости, которая при разгонке дает 32 ч. фракции с т. кип. 32—100° (неизмененный I), 85 ч. фракции с т. кип. 165—185°,  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ , выход 36%, 23 ч. промежуточной фракции с т. кип. 185—200°, 25 ч. фракции с т. кип. 200—209° ( $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ , выход 16%). К. Склобовский

**61884 П.** Получение алкилиден-бис-амидов насыщенных алифатических галоидированных карбоновых кислот. Хейзенберг, Клейн, Лоц (Preparation of alkylidene-bis-haloalkanoic amides. Heisenberg Erwin, Kleine Johannes, Lotz Rudolf) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. США 2739170, 20.03.56

Вещества общей ф-лы  $[\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{R})\text{CONH}_2\text{CHR}']$  ( $\text{R}=\text{H}$ , алкил или галоид;  $\text{R}'=\text{H}$  или алкил;  $\text{X}=\text{галоген}$ ;  $n=1$  или 2) получают контактированием паров низшего алкилнитрила или его галоидированного производного общей ф-лы  $\text{R}'\text{CN}$  ( $\text{R}'=\text{алкил}$ , содержащий  $\text{C}=\text{C}$ -связь в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении, который может содержать в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении галоид, алкил или аларкил) в смеси с парами низшего алифатич. альдегида и парами  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  или воды при 80—500° (350—380°) с катализатором ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BPO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ , глиняные черепки, силикагель или их смеси). Альдегид применяют в мол. соотношениях 0,5—3:1 и галогенводород в соотношениях  $>1:1$  по отношению к нитрилу, а воду по отношению к альдегиду в весовом соотношении 2—3:1. В частности, отмечено применение  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , а также акрилонитрила (I),  $\alpha$ -хлоракрилонитрила (II) и аллилцианида. 110 г I и 110 г 35%-ного  $\text{CH}_2\text{O}$  вводят по каплям в электрич. печь (длина 1,2 м, в печи на сетках помещен катализатор из 25 ч.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 25 ч.  $\text{BPO}_4$ ) с одновременным введением 20 л/час смеси  $\text{HCl}$ -газа и  $\text{N}_2$  (в соотношении 1:1) при 350—400° в течение 3—5 час.; получают 200 г метилен-бис-амида  $\beta$ -хлорпропионовой к-ты (III), т. пл. 198°,  $d_4^{20}$  1,2903. 195 г III получают также из 110 г I, 90 г параформальдегида и  $\sim 10$  г воды в присутствии 80 г  $\text{AlCl}_3$ . Можно применять также  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ , разлагающуюся при 400° в присутствии гл. алифатич. черепков с образованием  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$ . Аналогично из 87 г II и 200 г 35%-ного  $\text{r-pa CH}_2\text{O}$  (5 час.,  $\sim 350^\circ$ ; катализатор — смесь 75 ч.  $\text{BPO}_4$  и 75 ч.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с введением 25 л/час  $\text{N}_2$  получают 120 г метилен-бис-амида  $\alpha, \beta$ -дихлорпропионовой к-ты; из 65 г аллилцианида и 250 г 35%-ного водн.  $\text{CH}_2\text{O}$  (350—380°; катализатор — смесь 50 ч.  $\text{BPO}_4$  и 50 ч. силикагеля) с введением 35 л/час  $\text{N}_2$  получают 100 г метилен-бис-амида  $\gamma$ -хлормасляной к-ты, т. пл. 174,5°; из 90 г II и 85 г  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , содержащего 5% воды (3 часа, 350—380°; катализатор — смесь 30 ч.  $\text{BPO}_4$  и 30 ч. силикагеля) с введением 20 л/час смеси  $\text{HCl}$ -газа и  $\text{N}_2$  (свободного от  $\text{O}_2$ ) в соотношении 1:1 получают 110 г этилиден-бис-амида  $\alpha, \beta$ -дихлорпропионовой к-ты, т. пл. 180°. Продукты пригодны для получения соответствующих моно- и диаминов заменой галоида на  $\text{NH}_2$ -группу, а вследствие способности к полимеризации — в качестве пресспорошков и для образования пленок и порошковых материалов. В. Уфимцев

**61885 П.** Превращение растворов мочевины в прочные, твердые, однородные и устойчивые при хранении шарики. Михелич (Verfahren zur Überführung von Harnstofflösungen in feste, harte, gleichmäßige und lagerbeständige Kügelchen. Michelitsch Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 949238, 13.09.56

K 88—95%-ному  $\text{p-py}$  мочевины (I) с низким содержанием биурета (II) прибавляют 0,01—0,5% клеядобных в-в, высоковязких в водн.  $\text{p-pax}$  (животный и растительный клей, эфиры целлюлозы, альгиновую к-ту или ее соли, производные крахмала или акриловой к-ты), и инжестируют  $\text{p-p}$  воздухом для получения шариков. В 5 г водн.  $\text{p-pa}$ , содержащего 92% I и 0,5% II, растворяют 5 кг метилцеллюлозы;  $\text{p-p}$  превращают в твердый продукт разбрызгиванием током воздуха в башне, дополнительно сушат в барабане до содержания влаги 0,3% и охлаждают, причем получают твердые шарики диам. 2—3 мм, содержащие 0,55% II. K 5 г 92%-ного  $\text{p-pa}$  I прибавляют при размешивании  $\text{p-p}$  2,5 кг высоковязкого винилипиролонда в небольшом кол-ве воды и смесь перерабатывают, как указано выше. Получают шарики I, содержащие 0,55% II. Ю. Вендельштейн

**61886 П.** Получение тиомочевины. Ковальский (Sposób wytwarzania tiomocznika. Kowalski August) [Farmaceutyczna Spółdzielnia Pracy «Galen»]. Польск. пат. 36982, 1.02.56

Тиомочевину (I) получают, действуя  $\text{H}_2\text{S}$  при 55—70° на нейтр. или слабосильный ( $\text{pH}$  4,5—7,5)  $\text{p-p}$  дициандиамида (II). Можно применять конц.  $\text{p-py}$  II и получать конц.  $\text{p-py}$  I. Через водн.  $\text{p-p}$  I, содержащий  $>80$  г II в 1 л  $\text{p-pa}$ , пропускают при 55—70° 70—100 г  $\text{H}_2\text{S}$  на 1 л  $\text{p-pa}$ , устанавливая  $\text{pH}$  4,5—7,5. Полученный  $\text{p-p}$  выпаривают до содержания I 30—35% I, затем кристаллизуют I. Из 1 л  $\text{p-pa}$  II получают  $>110$  г I. З. Рачинский

**61887 П.** Производство алкилнитратов. Спейт (Production of alkyl nitrates. Spaeth Charles P.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2768964, 30.10.56

Первичный или вторичный алифатич. или алициклич. спирт с числом атомов  $\text{C} < 9$  вводят в реакционную среду, содержащую по весу 15—50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10—30%  $\text{HNO}_3$ , 30—50% воды и  $\geq 1\%$  (5—10%) мочевины, которая ингибирует побочные окислительные  $\text{p-ции}$ , поддерживают  $\text{t-py}$  65—110° до конца процесса, аэотнокислый эфир выделяют перегонкой или отстаиванием, центрифугированием или экстракцией  $\text{p-ритем}$ . Третичные спирты дают ненасыщ. продукты. Спирты с числом атомов  $\text{C} > 8$  трудно реагируют из-за малой растворимости в реакционной среде. Процесс может быть периодич. или непрерывным, в последнем случае  $\text{HNO}_3$  и воду вводят противотоком к поступающему спирту с такой скоростью, чтобы поддержать нужное соотношение реагентов. Обычно к-ту и воду вводят в виде разб.  $\text{HNO}_3$ , но вода может быть введена вместе со спиртом. Возможно периодич. введение  $\text{HNO}_3$  и воды вместо удаляемых при этерификации и перегонке.  $\text{m-C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (I) медленно вводят под поверхность смеси 15—28,7%  $\text{HNO}_3$ , 20—42%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 35,7—44% воды и 7,3% мочевины при 85—95° и давл. 440 мм рт. ст. Образующийся пропилнитрат (II) отгоняется с водой и небольшим кол-вом непрореагировавших I и  $\text{HNO}_3$ . Превращение I 87—94,2%; выход II 92—97,7%. При употреблении  $<15\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  резко понижается кол-во вступающего в  $\text{p-цию}$  I. Если превращение I в II  $\sim 80\%$ , то можно получить почти безводн. II разделением слоев. При использовании смеси, состоящей из 28,7%  $\text{HNO}_3$ , 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 44% воды и 7,3% мочевины ( $\text{t-pa}$  88—92°), получены нитраты из следующих спиртов (указаны давление в мм рт. ст., при котором



проводилась отгонка, процент превращения спирта, выход нитрата в %): смесь пентанолов, 300, 82,6, 88,1; циклогексанол, 291—303, 83,3, 87,1; 2-октанол, 260—301, 52, 8, 52,8; изопропанол, 438, 84,1, 88,8; этанол, 593—601, 85,1, 85,7. Алкилнитраты применяются как в-ва, облегчающие воспламенение дизельного топлива, и как промежуточные продукты в синтезе органич. в-в.

И. Шалавина

**61888 П. Получение насыщенных и ненасыщенных алифатических аминов. Комори Сабуро, Харада Юкио, Нисимура Сёити** [Сансуйсо юси кабусики кайся]. Японск. пат. 6464, 13.09.55

Указанные амины, содержащие 8—22 атома С, синтезируют восстановлением нитрилов, полученных из природных жиров. Восстановление проводят в присутствии Ni на силикагеле (1—15% от веса нитрила) и жидкого  $\text{NH}_3$  (1—40%) при 90—150° и давлении  $\text{H}_2$  10—200 ат. Присутствие  $\text{NH}_3$  подавляет образование вторичных аминов и увеличивает выход первичных аминов. При восстановлении ненасыщ. нитрилов при 90—150° идет только присоединение  $\text{H}_2$  к CN-группе. В качающийся автоклав (емк. 1 л) помещают 100 г нитрида, полученного из жирной к-ты, твердого коровьего сала, 5 г восстановленного Ni на силикагеле (1:3), 5,5 г жидкого  $\text{NH}_3$  и вводят  $\text{H}_2$  до давл. 50 ат; р-цию проводят при 130°, через ~1 час р-цию заканчивают, отфильтровывают 95 г неочищ. амина со средним мол. в. 285,3; при перегонке 90 г этого в-ва получают 70 г первичного амина, т. кип. 120—170/2 мм, средний мол. в. 258, выход 77,8%. Перегонкой остатка выделяют 20 г вторичного амина, средний мол. в. 501, выход 22,2%. При р-ции в тех же условиях, но в отсутствие жидкого  $\text{NH}_3$  из 90 г неочищ. амина получают 31,5 г первичного амина, т. кип. 120—170/2 мм, средний мол. в. 256, выход 35%, и 58,5 г вторичного амина, средний мол. в. 503, выход 65%. К 100 г нитрила олеиновой к-ты, синтезированного из технич. олеиновой к-ты с йодным числом (ИЧ) 79,8, прибавляют 5 г Ni на силикагеле (1:4) и 5,5 г жидкого  $\text{NH}_3$ , вводят  $\text{H}_2$  до давл. 60 ат и нагревают ~1 час при 135°, получают 95 г неочищ. амина со средним мол. в. 306 и ИЧ 78,7; при перегонке 90 г этого амина получают 66,2 г первичного амина, т. кип. 105—164/1 мм, средний мол. в. 262, ИЧ 79,0, выход 73,5%, и 23,8 г вторичного амина, средний мол. в. 510, ИЧ 75,1, выход 26,5%.

В. Каратаев

**61889 П. Получение аминонитрилов и диаминов. Адам** (Verfahren zur Herstellung von Amononitrilen und Diaminen. Adam Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 957035, 31.01.57

Доп. к пат. 954416 (РЖХим, 1958, 22329). Гидрирование динитрилов проводят в присутствии жидкого  $\text{NH}_3$ . 2116 ч.  $\text{NC}(\text{CH}_2)_6\text{CN}$ , 2000 ч. толуола, 1300 ч. жидкого  $\text{NH}_3$  и 50 ч. катализатора гидрирования, нанесенного на кремневую к-ту и содержащего 20% Со и 0,3%  $\text{H}_2\text{PO}_4$ , помещают в автоклав и гидрируют при давлении  $\text{H}_2$  300 ат и 85°, пока давление не останется постоянным в течение 3 час. По окончании р-ции (через 6 час.) давление спускают, катализатор отфильтровывают и р-ритель отгоняют. Получают 0,95% предгона, 90,9%  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  и 1,1% остатка.

Б. Дяткин

**61890 П. Получение симметричных дичетвертичных аммониевых производных диэтилендиамина. Фрёммель** (Verfahren zur Herstellung symmetrischer vom Diäthylentriamin abgeleiteter diquaternärer Ammoniumverbindungen. Frömmel Helmut). Пат. ГДР 12883, 08.03.57

Вещества общей ф-лы  $[\text{X}(\text{BCDNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}]_2\text{A}$  (I), где X — галоид (Cl, Br), A, B, C и D — одинаковые или различные алкилы ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ), получают р-цией эквимолекулярных кол-в ди-(β-галоид-этил)-алкиламинов общей ф-лы  $(\text{XCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NA}$  с тре-

тичными аминами ф-лы BCDN при нормальном давлении и сравнительно низких т-рах в р-рителях — спиртах, т-ра кипения которых должна быть по крайней мере на 30—40° выше т-ры, применяемой при р-ции. К р-пу 0,5 моля  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3 \cdot \text{HCl}$  в ~600 мл  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  прибавляют 1,5 моля  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$ , нагревают 2 часа при 60° и 1 час при 70—80°, р-ритель отгоняют и остаток I (X—Cl; A, B и C— $\text{CH}_3$ ; D— $\text{C}_2\text{H}_5$ ) обрабатывают обычным образом; выход ~60%. 1,1 моля  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  и 2,2 моля  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$  в 300 мл  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  выдерживают 10—15 час. при 50°, к р-пу прибавляют 300 мл ацетона, через некоторое время кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . Выход I (X—Cl; A, B и C— $\text{CH}_3$ ; D— $\text{C}_2\text{H}_5$ ) 65—70%. Отклонение от указанных условий ведет к образованию побочных продуктов.

В. Оноприенко  
**61891 П. Замещенные триметилендиамины. Гар, Перк** (Substituted trimethylene diamines. Gaar Fielding S., Reck Richard A.) [Armour and Co.]. Пат. США 2759021, 14.08.56

Предлагается способ получения N-замещ. триметилендиаминов общей ф-лы  $\text{R}(\text{R}')\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}')\text{R}'$ , где R — остаток алифатич. насыщ. или ненасыщ. углеводорода с неразветвленной цепью, содержащей 8—30 атомов C и R' — либо оксикалтил, содержащий 2—4 атома C и 1—2 оксигруппы, либо 2-оксис-2-фенилэтильный радикал. Моно-N-замещ. триметилендиамин общей ф-лы  $\text{RNH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , где R, в частности — октил, нонил, децил, додецил или им подобные остатки жирных к-т, алкилируют оксиями алкиленов, галоидгидринами или арилзамещ. оксиями алкиленов, напр. оксисью этилена (I), пропилена, изобутилена, триметилена, стирола или галоидгидринами гликоля и глицерина. Рекомендуются I, оксис триметилена и α-хлоргидрин глицерина. Алкилирование проводят в присутствии р-рителей ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ) или без них при 25—200°. При использовании галоидгидринов, в качестве поглотителей выделяющегося HCl, используют едкие или углекислые щелочи. В качающийся автоклав загружают 24,2 ч. N-додецилтриметилендиамина и 39,2 ч. I и перемешивают 5 час. при 100° под развивающимся давлением. Получаемый N-додецил-N,N',N'-трис-(2-оксипропил)-триметилендиамин представляет собой вязкую, красно-коричневую, растворимую в воде жидкость. В реактор с мешалкой и обратным холодильником, загружают 63 ч. N-замещ. радикалами жирных к-т таллового масла триметилендиамина, растворенного в 200 ч.  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , 63,3 ч. α-хлоргидрина глицерина и 4,4 ч. 85%-ного NaOH. Смесь кипятят 3,5 часа, отфильтровывают NaCl и отгоняют  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  под вакуумом. Остается вязкая, красно-коричневая жидкость, ограниченно растворимая в воде, но растворимая в 50%-ном водн.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , являющаяся соответствующим N-замещ.-N,N',N'-трис-(2,3-диоксипропил)-триметилендиамин. Приведены примеры получения N-октил-N,N',N'-трис-(2-оксипропил)-, N-октил-N,N',N'-трис-(2-оксипропил)-, N-додецил-N,N',N'-трис-(2,3-диоксипропил)-, N-октил-N,N',N'-трис-(1-фенил-2-оксипропил)- и N-октадецил-N,N',N'-трис-(2-оксипропил)-триметилендиамина. Получаемые N-замещ. триметилендиамин можно применять в качестве смачивающих и эмульгирующих в-в, а также как ингибиторы коррозии.

А. Артемьев

**61892 П. Синтез аспарагиновой кислоты. Маки Цукаса** [Госи кайся минофаган сэйяку хомпо]. Японск. пат. 1668, 8.03.56

Аспарагиновую к-ту (I) получают нагреванием фумаровой к-ты (II) и (или) малеиновой к-ты (III) или  $\text{NH}_4$ -солей этих к-т с  $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$  (IV) при 120—150°. Смесь 150 г ди- $\text{NH}_4$ -соли II и 300 г IV растирают в порошок и нагревают 4 часа при 135—150°; продукт

растворяют в 1 л 30%-ного водн. р-ра NaOH, кипятят 4 часа, охлаждают и подкисляют конц. HCl. Р-р упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в 2 л горячей воды, обесцвечивают углем и кипятят с 220 г  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ . Cu-соль I растворяют при нагревании в 1 л  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , пропускают  $\text{H}_2\text{S}$ , фильтруют, из фильтрата выделяют неочищ. I, кристаллизуют из 1,25 л дистил. воды, получают 90–100 г I, т. разл.  $\sim 300^\circ$ , т. пл. HCl-соли 198–200°, бензоильное производное, т. пл. 184–185°. При нагревании смеси 116 г III и 480 г IV (2 часа, 127–141°) получают 63 г I. Смесь 75 г  $\text{NH}_4$ -соли II и 154 г IV нагревают при 135–137° 6 час., добавляют воду до объема 600 мл, охлаждают до 5°, кристаллы отфильтровывают, растворяют при нагревании в 600 г воды, добавляют 800 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , получают 32 г I. Из маточного р-ра выделяют 10 г I, которую очищают через Cu-соль. Общий выход I 42 г.

В. Каратаев

**61893 П. Получение ε-капролактама. Кобаяси, Хидэдзи, Хаттори Сабуро** [Мицубиси кейсай когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6112, 31.08.55

ε-Капролактам (I) получают нагреванием  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$  (II) до 220–230°, под давлением в присутствии спиртов. 20 ч. II и 180 ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$  помещают в автоклав, из которого воздух вытеснен  $\text{H}_2$ , и нагревают встряхиваемый автоклав 3 часа до 220°. Перегонкой в вакууме выделяют 0,2 ч.  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOCH}_3$  и 15,2 ч. I, т. кип. 113–114°/4 мм, выход 88% (теор.). Аналогично из 20 ч. II и 180 ч.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  получают 15,2 ч. I, из 20 ч. II и 80 ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$  (220°, 3 часа) получают 13,8 ч. I.

В. Каратаев

**61894 П. Получение капролактама. Донарума** (Process for the production of caprolactam. Donaruma Lorraine Guy) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2777841, 15.01.57

Капролактам получают взаимодействием р-ра семикарбазона циклогексанона (I) в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 50–60° с водн. р-ром  $\text{NaNO}_2$ , содержащим по крайней мере 1 моль воды на 1 моль I. 31 ч. I растворяют в 100 ч. 95%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и в этот р-р добавляют р-р 21 ч.  $\text{NaNO}_2$  в 50 ч. воды с такой скоростью, чтобы т-ра смеси была 50–60°. Смесь перемешивают 1 час при  $\sim 20^\circ$ , нейтрализуют, экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , экстракт высушивают, отгоняют  $\text{CHCl}_3$  и перегонкой остатка в вакууме получают 8,4 ч. капролактама, выход 35% (теор.). Таким же способом получают лактамы из других алициклич. кетонов.

А. Артемьев

**61895 П. Производство акрилонитрила. Габбетт, Робертсон** (Production of acrylonitrile. Gabbett James F., Jr, Robertson Nat. C.) [National Research Corp.]. Пат. США 2762834, 11.09.56

Усовершенствование парофазного способа произ-ва  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  (I) из  $\text{C}_2\text{H}_2$  (II) и HCN, приводящее к высокому выходу I и низкому выходу  $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ , состоит в применении катализатора (K), приготовленного нагреванием древесного угля до 500–900° (700°) пропусканием  $\text{H}_2$  при атмосферном давлении над нагретым углем до полного удаления  $\text{O}_2$  (в течение 12–24 час., в зависимости от т-ры и сорта угля) и пропитыванием его 3–15% гидроксида, цианида или карбоната щел. металла, лучше  $\sim 10\%$  NaOH. Р-цию II с HCN проводят над указанным K при 450–700° и 1–7 ат в отсутствие  $\text{H}_2$ ; мол. отношение II:HCN = 1–1,6 (лучше 1,4):1; объемная скорость пропускания газов 100–1000 час.<sup>-1</sup> (лучше  $\sim 500$  час.<sup>-1</sup>). II может быть разбавлен  $\text{N}_2$ . 65 г гранулированного неактивированного древесного угля нагревают 48 час. при  $\sim 600^\circ$  и обычном давлении в токе  $\text{H}_2$  (вес угля уменьшается на 16 г) и пропитывают водн. р-ром 4,9 г NaOH. После высушивания уголь содержит  $\sim 10\%$  NaOH. Смесь HCl и разбавленного  $\text{N}_2$  8,5%-ного II (мол. отношение II:HCN = 1,52:1) пропускают со скоростью 527 час.<sup>-1</sup> через 54,4 г при-

готовленного K при  $\sim 640^\circ$  и обычном давлении. HCN превращается в I на 51,2%; выход I составляет 98,8%. При мол. отношении II:HCN = 1,45:1, т-ра р-ции  $\sim 610^\circ$ , скорости прохождения газов 392 час.<sup>-1</sup> и 11,3%-ном содержании II в его смеси с  $\text{N}_2$  выход I составляет 96%; HCN превращается в I на 67,2%. Если K служат уголь, из которого не удален  $\text{O}_2$ , то HCN превращается в I на 37,8%, а выход I составляет 39,7%. И. Шалавина

**61896 П. Перегонка неочищенного акрилонитрила. Сатерленд, Ролланд** (Distillation of crude acrylonitrile. Sutherland Leslie H., Rolland Calvin C.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2758072, 7.08.56

Реакцией HCN и  $\text{C}_2\text{H}_2$  получают газ, содержащий  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  (I), который поглощают водой. В колонне (K) из водн. р-ра с паром отгоняют I. Дистиллят расслаивается на слой I, насыщ. водой и слой воды, насыщ. I. Из 1-го слоя после физ. или физ.-хим. обработки выделяют неочищ. I. 2-й слой возвращают обратно в K и используют в следующем цикле отпарки I. При этом не всегда удается разделить слои, K иногда не используется на полную мощность. Прибавлением перед перегонкой с паром (или во время ее) к водн. р-ру I 1,5–20 ч. (2–15 ч.) три-2-этилгексилфосфата на 1 млн. ч. р-ра I можно устранить эти недостатки и увеличить мощность K вдвое и больше. 30%-ный водн. р-р неочищ. I подают со скоростью 880 ч. в 1 мин. в K. Отгоняющийся с паром I после декантирования содержит большое кол-во воды. Для хорошего разделения необходимо скорость подачи в K поддерживать  $< 850$  ч. в 1 мин. При добавлении 1,7 ч. три-2-этилгексилфосфата (в виде 10%-ного водн. р-ра) на 1 млн. ч. 3%-ного р-ра I скорость подачи р-ра I в K можно увеличить до 1800 ч. в 1 мин. при хорошем отделении I в разделителе.

Я. Данюшевский

**61897 П. Получение нитрилов α-ацетоксикарбоновых кислот. Мейнелъ** (Verfahren zur Herstellung von α-Acetoxy-carbonsäurenitrilen. Meinel Karl) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1000371, 27.06.57

Алкилидендиацетаты вводят в р-цию с  $\sim 30\%$ -ным водн. р-ром цианида щел. металла (можно применять водн. вытяжку, полученную обработкой сплава  $\text{CaCN}_2$  с хлоридом щел. металла) при 0°–30°. Образовавшийся нитрил отделивают от  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . K 130 ч. перемешиваемого этилидендиацетата при  $\sim 25^\circ$  постепенно прибавляют р-р 57 ч. NaCN (I) в 122 ч. воды. После прибавления 1/3 ч. р-ра I т-ра за 30–45 мин. достигает 85–90°. Т-ре дают снизиться и снова добавляют р-р I. K смеси прибавляют 120 ч. 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а затем воду. Нитрил α-ацетоксипропионовой к-ты (II) в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  экстрагируют [напр., этилацетатом или его смесью с  $\text{C}_6\text{H}_6$  (85:15)]. Экстракт фракционируют. Получают II, т. кип. 65–70°/25 мм (165°/720 мм), выход 50%. 1200 ч. сплава  $\text{CaCN}_2$  с NaCl извлекают 1440 мл воды, р-р отфильтровывают. 1085 г. р-ра, содержащего 18,9% I, постепенно прибавляют к 520 ч. этилидендиацетата при 5–15° или 20–25°, затем перемешивают несколько часов, добавляют при охлаждении 492 ч. 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  отфильтровывают, осадок и р-р обрабатывают этилацетатом. Объединенные вытяжки фракционируют. Выход II 95%, т. кип. 60–65°/10 мм, выход  $\text{CH}_3\text{COOH}$  95%. Р-цией 174 ч. бутилидендиацетата с 59–79 ч. I в 110 ч. воды при 26–28° и последующей обработкой смеси получают нитрил α-ацетоксипропионовой к-ты, т. кип. 70–90°/17 мм, выход 80%. Приведены еще 2 примера получения II, выход 90–95%. Получаемые нитрилы пригодны для приготовления пластмасс, в качестве р-рителей и пластификаторов для лаков.

Б. Фабричный

**61898 П. Отделение динитрилов, применяемых в качестве растворителей, от растворенных в них веществ. Медкаф, Вринс, Смеско** (Verfahren zur



Trennung von als Lösungsmittel verwendeten Dinitriren von den in ihnen gelösten Stoffen. Medcalf Eugene Clifton, Vriens Gerard Nichols, Sisco William Everett) [American Cyanamid Co.] Пат. ФРГ 880287, 22.06.53

Динитрилы (I) общей ф-лы  $X(ACN)_2$ , где X—O, S, NR и A—низший алкилен, для отделения от растворенных в них в-в, не растворимых в воде, обрабатывают инертным, не растворимым в воде насыщ. углеродородом, почти не растворяющим I, напр. парафином, значительно отличающимся по т-ре кипения и не образующим азеотропа с в-вами, растворенными в I. Фракционной разгонкой эти в-ва отделиют от р-рителя. К исходному р-ру целесообразно добавлять воду, экстрагировать при 70—100° (лучше непрерывно в противотоке) и отделить I от воды охлаждением и отстаиванием.

Я. Данишевский  
61899 П. Получение динитрилов глутаровой и  $\beta$ -метилглутаровой кислоты. Курц, Шварц, Байер (Verfahren zur Herstellung von Glutarsäure- und  $\beta$ -Methylglutarsäuredinitril. Kurtz Peter, Schwarz Herbert, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 1000369, 27.06.57

$NCCN=CHCH_2CN$  (I),  $NCCN=C(CH_3)CH_2CN$  (II) или  $NCCN_2C(=CH_2)CH_2CN$  (III) или смесь II и III гидрируют в жидкой фазе при 20—150° в среде  $CH_3OH$  (IV),  $C_2H_5OH$ , эфира, углеводородов или других р-рителей, возможно под давлением, в присутствии Pd или Pd-содержащих соединений, нанесенных на животный уголь (ЖУ) или на другой носитель. I можно получить из газов, содержащих пропилен, получаемых крекированием нефти, по схеме:  $CH_2=CHCH_3 \rightarrow ClCH=CHCH_2Cl \rightarrow NCCN=CHCH_2CN$ . 40 г ЖУ суспендируют в 500 мл IV, прибавляют в атмосфере  $H_2$  130 мл ~1,5%-ного водн. р-ра  $PdCl_2$  (V), перемешивают до прекращения поглощения  $H_2$ , добавляют р-р 400 г I в 500 мл IV и гидрируют 4 часа. При этом поглощается 100 л  $H_2$  и т-ра самопроизвольно поднимается до 40°. После отстаивания р-р удаляют, снова прибавляют 400 г I в 500 мл IV и продолжают гидрирование; за 5 час. поглощается 100 л  $H_2$ . Р-р, отфильтрованный от катализатора, выпаривают и остаток экстрагируют эфиром. Перегонкой экстракта получают 700 г чистого  $NCCN=CHCH_2CN$ . Аналогично из 368 г II в 700 мл IV, 20 г ЖУ и 100 мл ~1%-ного водн. р-ра V при 20—30° получают 320 г  $NCCN=CH(CH_3)CH_2CN$  (VI). Из 200 г III в 540 мл IV, 20 г ЖУ и 70 мл ~1%-ного водн. р-ра V—181,5 г VI. Из 332 г смеси II и III в 550 мл IV, 20 г ЖУ и 140 мл ~1%-ного водн. р-ра V—302 г VI. Получаемые динитрилы являются промежуточными продуктами синтеза пиперидинов.

Я. Данишевский  
61900 П. Получение эфиров трихлорметилсульфеновой кислоты. Кюле, Веглер, Грете (Verfahren zur Herstellung von Trichlormethylsulfensäureestern. Kühle Engelbert, Wegler Richard, Grette Ferdinand) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 1005968, 19.09.57

Указанные в-ва получают конденсацией циклич. оксимидов (в присутствии третичных оснований) или их солей в органич. р-рителях с  $ClSCCl_2$  (I). К суспензии 41 г оксимид фталевой к-ты (II) и 40 г I в 250 мл  $C_6H_6$  приливают в течение ~15 мин. 21 г  $C_5H_5N$ , перемешивают 1 час, фильтруют, из фильтрата после упаривания выделяют ~11 г соответствующего эфира трихлорметилсульфеновой к-ты (III). Смесь 40,2 г Na-соли оксимид 3,6-эндометилен- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой к-ты и 37,2 г I в 250 мл  $C_6H_6$  кипятят 3 часа, отсасывают NaCl, фильтрат упаривают в вакууме и смешивают с петр. эфиром, кристаллы отсасывают и промывают  $CH_3OH$ , выход 14%, т. пл. 134° (разл.). Аналогично получают трихлорметилсульфеновое соединение оксимид  $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой к-ты, выход 65%. К перемешиваемой суспензии 43 г Na-соли II

в 150 мл кипящего сухого  $C_6H_6$  прибавляют по каплям 40 г I, нагревают до исчезновения красного цвета и затем еще ~0,5 часа, выход III 75%, т. пл. 179° (из этилацетата). Подобным образом проводят конденсацию I с Na-солями сукциноксимид [(выход эфира 17%, т. пл. 147° (разл.)), гексагидрофталоксимид (выход эфира 63%) и нафталоксимид (выход эфира 28%, т. пл. 155°)]. Получаемые эфиры можно использовать в резиновой пром-сти, а также в качестве фунгицидов и промежут. продуктов в органич. синтезах.

О. Нефедов  
61901 П. Получение сульфокислот. Ковальский (Sposób otrzymywania kwasów sulfonowych. Kowalski Jerzy). Польск. пат. 36159, 10.01.55

Сульфокислоты получают из алифатич. и циклоалифатич. углеводородов и их производных (спирты, простые и сложные эфиры, хлорпроизводные, азотсодержащие соединения, альдегиды и т. д.) действием  $SO_2$  и  $O_2$  в присутствии 0,01—15% (0,05—10%)  $Cl_2$ . Каталитич. действие  $Cl_2$  проявляется в узких пределах конц-ий, которые следует удерживать для каждого случая. Присутствие  $COOH$ -групп и непредельных соединений (>15%) уменьшает скорость р-ции. Р-цию можно проводить при нормальном или повышенном (2—80, лучше 5—40 ат) давлении. Т-ра 0—100° (20—60°). Необходимо сильное перемешивание. Предварительная сушка исходных в-в, особенно газов, увеличивает скорость р-ции на 30—40%. Для очистки продуктов р-ции предложены обработка окислителями ( $NaClO$ ) или экстракция водой, спиртами или их смесями, причем экстрагент следует брать в кол-ве 1—15% (2—5%). В автоклав с 200 г  $n$ -гептана нагревают при ~20° до 8 ат смесь 2 объемн.  $SO_2$ , 1 объемн. ч.  $O_2$  и 0,08 ч.  $Cl_2$ . Р-ция идет 12 час. Получают 77 г  $n$ -гептансульфокислоты. Смесь спиртов, полученную по Фишеру-Тропу (т. кип. 126—167°), насыщают 14 час. при 35° смесью 2 ч.  $SO_2$ , 1 ч. воздуха и 0,1 ч.  $Cl_2$ . Получают продукт, содержащий 17,3% S (кислотное число 151,5, гидроксильное число 224,9). В освинцованный автоклав загружают 300 г парафиновых углеводородов (т. кип. 220—320°) и подают при 55° 100 г  $SO_2$ , 1,5 г  $Cl_2$ , а затем  $N_2$  до 8 ат и  $O_2$  до 25 ат. Во время р-ции (4 часа) поддерживают постоянное давление, добавляя  $O_2$ . Темный продукт р-ции экстрагируют 9 ч. 80%-ного  $CH_3OH$  и отбеливают при 35° 3 ч.  $KMnO_4$ . При обработке щелочью получают 112 г Na-солей сульфокислот.

С. Войткевич

61902 П. Триорганосилиламинокислоты. Соммер (Triorganosilyl amino acids. Sommer Leo N.) [Dow Corning Corp.] Пат. США 2774778, 18.12.56

Вещества ф-лы  $R_3SiCH_2CH(NH_2)COOH$  (I), где R—углеводородный радикал ( $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ , винил, аллил, циклогексил, октадецил, циклогексил, циклопентил,  $C_6H_5$ , толил, нафтил, бензил) получают превращением  $R_3SiCH_2CH(COOC_2H_5)_2$  в  $R_3SiCH_2CH(COOK)COOC_2H_5$ , р-цией этой соли с  $H_2NNH_2$ , обработкой  $HNO_2$  образующегося  $R_3SiCH_2CH(COOK)C(O)NH-NH_2$ , приводящей к азиду к-ты, самопроизвольно разла-

гающемуся с образованием  $R_3SiCH_2CHC(O)OC(O)NH$ , который при обработке HCl дает хлоргидрат (XГ) I, и выделением из XГ свободной I действием окис. металла или  $C_5H_5N$  в  $CH_3OH$ . В-ва ф-лы  $R_3Si(CH_2)_nCH(NH_2)COOH$  (II), где  $n \geq 3$ , получают р-цией  $R_3Si(CH_2)_nX$  (X—галоген) с Na-малоновым эфиром, омылением щелочью образующегося  $R_3Si(CH_2)_nCH(COOC_2H_5)_2$  в соответствующую к-ту, бромированием ее в  $\alpha$ -бромкислоту, которую декарбоксилируют нагреванием при  $t \geq 140^\circ$  в к-ту ф-лы  $R_3Si(CH_2)_nCHBrCOOH$  и обрабатывают  $NH_4OH$ . Р-р 29 г KOH в 500 мл абс.  $C_2H_5OH$  прибавляют к р-ру 127,1 г  $(CH_3)_3SiCH_2CH(COOC_2H_5)_2$  в 50 мл  $C_2H_5OH$  и оставляют на 1 день.

Фильтруют, большую часть  $C_2H_5OH$  отгоняют. Остаток сушат над конц.  $H_2SO_4$ . Получают 129 г  $(CH_3)_3SiCH_2CH(SOOC_2H_5)_2$ . К р-ру 96,8 г этого продукта в 50 мл абс.  $C_2H_5OH$  добавляют 20 г 99%-ного  $N_2H_4$  и кипятят 3 часа. Через 3 часа массу сушат над конц.  $H_2SO_4$ . Спирт отфильтровывают, остаток промывают абс.  $C_2H_5OH$  и абс.  $(C_2H_5)_2O$ . Р-р 20 г образовавшегося гидразиды (т. пл. 213—215°) в 400 мл воды смешивают с р-ром 5,7 г  $NaNO_2$  в 50 мл воды и 400 мл эфира. К перемешиваемой и охлаждаемой льдом смеси медленно прибавляют р-р 16 г конц.  $HCl$  в 50 мл воды. Эфирный слой отделяют, водн. слой экстрагируют 4 раза по 100 мл эфира. Эфирный р-р промывают 30 мл воды и сушат  $Na_2SO_4$ . Эфир отгоняют, остаток растворяют в 200 мл  $CCl_4$  и кипятят 4 часа. После упаривания полу-

чают  $(CH_3)_3SiCH_2CHC(=O)OC(=O)NH$ , р-р 9 г которого в 100 мл конц.  $HCl$  кипятят 23 часа, фильтруют и медленно упаривают. Осадок промывают конц.  $HCl$ , сушат над  $KOH$ , растворяют в абс.  $C_2H_5OH$ , фильтруют, спирт упаривают в вакууме, получают  $XI$  I ( $R=CH_3$ ). К р-ру 2,57 г этого  $XI$  в 200 мл воды прибавляют 1,77 г  $Ag_2O$ , смесь перемешивают ~16 час., фильтруют, обрабатывают  $H_2S$ , удаляют  $Ag_2S$  и упаривают досуха. Получают 2-амино-3-триметилсилилпропионовую к-ту, т. пл. 180°. К смеси 13,8 г  $Na$ , 375 мл абс.  $C_2H_5OH$  и 100 г этилмалоната добавляют 119,1 г  $\gamma$ -бромпропилтриметилсилана. По окончании р-ции смесь выливают в воду. Водн. слой экстрагируют  $C_6H_6$ . Перегонкой объединенных органич. р-ров получают  $(CH_3)_3Si(CH_2)_3CH(SOOC_2H_5)_2$ , т. кип. 113°/3 мм. 109,5 г этого эфира прибавляют к р-ру 80,5 г  $KOH$  и 80 мл воды. Смесь кипятят и перемешивают 30 мин., упаривают досуха, остаток растворяют в 175 мл воды, охлаждают до 0° и постепенно добавляют смесь 300 мл конц.  $HCl$  и 100 г льда, поддерживая т-ру  $< 10^\circ$ . Смесь разбавляют 600 мл воды, экстрагируют эфиром, экстракт сушат  $CaCl_2$ . К экстракту прибавляют 64,4 г  $Br_2$  так, чтобы р-р слегка кипел. Р-р моют водой, сушат, удаляют эфир, масло нагревают 3 часа при 130—140° и ~16 час. при 120°. Перегонкой выделяют  $(CH_3)_3Si(CH_2)_3CHBrCOOH$ , 88 г которой медленно добавляют при встряхивании к 2 л  $NH_4OH$ . Смесь оставляют на 7 дней. Р-р фильтруют и упаривают досуха. Остаток обрабатывают холодной водой и фильтруют. Получают 2-амино-5-триметилсилилвалериановую к-ту, т. пл. 225° (из воды). Триорганосилиламиноокислоты употребляют как поверхностноактивные в-ва и добавки к органосилоксанам. И. Шалавина

**61903 II.** Регулирование агломерации частиц свинца при перегонке тетраэтилсвинца. Руди (Process for controlling the properties of lead particles in the distillation of tetraethyl lead. Rudy Dennis Dale) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2723227, 8.11.55

Усовершенствован способ непрерывной отгонки  $Pb(C_2H_5)_4$  (I) и  $C_2H_5Cl$  из продуктов р-ции сплава  $Pb-Na$  с избытком  $C_2H_5Cl$ . Реакционную массу вместе с водой и паром направляют в длинную трубу, в начале которой к смеси добавляют облегчающий перегонку агент ( $Na_2Cr_2O_7$ ) в кол-ве 0,05—0,6% (лучше 0,1—0,2%) от веса I. В трубе поддерживают турбулентный режим; в точке, удаленной на 50—95% от начала трубы, снова вводят  $Na_2Cr_2O_7$  в кол-ве 0,3—1% (лучше 0,6—0,7%) от веса I. Смесь направляют в зону разделения, где паровая фаза отделяется от водн. суспензии мелкодисперсного  $Pb$ . Приведена технологич. схема.

Я. Данишевский

**61904 II.** Получение чистого трициклодекана из дициклопентадиена. Бюхнер, Рёлен, Мейс (Verfahren zur Herstellung von reinstem Tricyclodekan aus Dicyclopentadien. Büchner Karl, Roelen

Otto, Meis Josef) [Ruhchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1011418, 12.12.57

Трициклодекан (I) получают каталитич. гидрированием дициклопентадиена. В автоклав емк. 30 л, снабженный мешалкой и змеевиком для охлаждения, помещают 20 л технич. дициклопентадиена (т. заст. 19°) и 2 л восстановленного Ni-катализатора, состоящего из 100 ч. Ni, 120 ч.  $MgO$  и 50 ч. кизельгура. Воздух вытесняют  $H_2$  и нагнетают  $H_2$  до 20 атм. При включении мешалки начинается постепенное поглощение  $H_2$ , сопровождающееся подъемом т-ры. Реакционную смесь следует периодически охлаждать пропусканием воды через змеевик. Через 5 час. т-ра достигает 150°. Смесь охлаждают, катализатор отфильтровывают. Иодное число р-ра 0. Продукт перегоняют через колонну (длина 50 см), наполненную кольцами Рашина. Получают следующие фракции (указаны т-ра кипения и кол-во в об.%): 60—180°, 3; 180—188°, 5; 188—190°, 86 и 5% (по объему) остатка. Фракцию с т. кип. 188—190° очищают сублимацией при 130° в токе  $CO_2$ , ежемесячно получают 100 г I, т. кип. 188,8°/770 мм, т. пл. 75°. I применяют в аналитич. химии в качестве чистого углеводорода с постоянной т-рой кипения, напр. для определения мол. веса криоскопич. или эбуллископич. способом. Б. Фабричный

**61905 II.** Изомеризация *цис*-декалина в *транс*-декалин. Шнейдер, Конн (Isomerization of cis-decalin. Schneider Abraham, Conn William K.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2734092, 7.02.56

Смесь *цис*-декалина (I), изопарафинов (изобутан (II), изопентан) и олефинов (этилен, пропилен, изобутилен) изомеризуется в смеси углеводородов состава  $C_{10}H_{18}$  в жидкой фазе в присутствии HF (50—600 вес.%, считая на I), возможно, в присутствии  $BF_3$  (2—50 вес.%, считая на HF) при 0°—120° (20—50°), 7—35 атм и времени р-ции от 1 мин. до 2 час. Мол. отношение изопарафин I = 0,5—10, олефин I = 0,05—1,0 (0,2—0,5). Ароматич. углеводороды в кол-ве 1—5% не мешают р-ции. Процесс можно применять также к смеси I и *транс*-декалина (III) и к 2- и 2,6-диметилдекалинам. В смесь 100 ч. II, 49,2 ч. 100%-ного I, 74,2 ч. HF вводят при 22° 10 ч. изобутилена; т-ра смеси поднимается до 26° (давл. ~ 7 атм). Смесь перемешивают 15 мин. и охлаждают, HF декантируют. Углеводородный слой (159,2 ч.) перегоняют; получают 101 ч. II, 40 ч. изомерных декалинов, содержащих ~4 ч. III, который выделяют фракционированием. Остаток содержит октаны и немного высококипящих в-в. III более удобен для применения в качестве р-рителя, чем I, так как III имеет более низкую т-ру кипения (185° вместо 194°). Процесс можно осуществлять непрерывно. В. Щекпи

**61906 II.** Получение соединений ряда циклогексана. Хосака, Иосинобу [Kogé гидзюджингё]. Японск. пат. 2320, 29.03.56

Соединения ряда циклогексана получают каталитич. восстановлением технич. бензола (I), используя способ предварительного парового окисления I при помощи воздуха или смеси  $O_2$  с  $N_2$  при 300—700°. Окислением I достигается очистка его от сернистых и других примесей, поэтому восстановление I в присутствии Ni, Pd, Al, Cr или Si протекает легче, не требует высокой т-ры и давления, активность катализатора сохраняется длительное время. Из I или фракций, содержащих I, а также фенола, дифенила и других ароматич. соединений можно получить циклогексан, циклогексанол и другие производные циклогексана. Через стальную трубку (диам. 4 мм, длина 4,7 м) при 400° пропускают в течение 2 час. 1 кг I в смеси с воздухом (мол. отношение 5:8), находящимся под давл. 90 атм; продукты р-ции конденсируют в холодильнике. 78 г продуктов р-ции помещают в автоклав ем.



1,3 л, добавляя 5% Ni на силикагеле и восстанавливают  $H_2$  в течение 4 час. при начальном давлении  $H_2$  70 ат; постепенно повышают т-ру до 450°, причем за 1,5 часа при 150° и 100 ат поглощается > 70%  $H_2$ ; получают жидкую смесь производных циклотексана.

В. Каратаев  
61907 П. Превращение вторичных алифатических или циклоалифатических бис-нитрозоуглеводородов в оксимы. Мюллер, Мецгер, Фрис (Verfahren zur Umwandlung von sekundären aliphatischen oder cycloaliphatischen Bis-Nitrosokohlenwasserstoffen in Oxime. Müller Eugen, Metzger Horst, Fries Dorla). Пат. ФРГ 1010067, 21.11.57

Вторичные алифатич. или циклоалифатич. бис-нитрозоуглеводороды (димерные нитрозоуглеводороды) (I) превращаются в соответствующие кетоксимы (II) при обработке р-ра I в инертных р-рителях сухими HCl или HBr или слабосильными, твердыми в-вами с активной поверхностью. Облучение р-ра I прямыми или рассеянным солнечным светом, лампами накаливания, Hg- или  $H_2$ -лампами ускоряет процесс. Особенно эффективна обработка р-ра I HCl или HBr, при которой образуются хлор- или бромгидраты, соответствующих II. В качестве исходных в-в пригодны бис-нитрозопроизводные алифатич. и циклоалифатич. насыщ. углеводородов [пентан, октан, тетрадекан, циклопентан, циклотексан (III), циклогептан, циклооктан, циклодекан и их гомологи]. В качестве р-рителей могут быть использованы сами углеводороды,  $CCl_4$  или  $CHCl_3$ , а в качестве кислотных в-в — силикагель,  $Al_2O_3$  или уголь, обработанный  $ZnCl_2$ . Р-р 5 г бис-нитрозоциклогексана (IV) в 300 мл III насыщают сухим HCl и выдерживают 2 дня в темноте при ~ 20°. Гигроскопичные кристаллы хлоргидрата V (V — циклогексаноноксим) отфильтровывают, растворяют в воде и из р-ра прибавлением 2 н. NaOH до pH 4 выделяют кристаллич. V. Из маточного р-ра остатки V извлекают эфиром. Общий выход V 4,4 г (88%), т. пл. 89—90°. Аналогично получают циклооктаноноксим, т. пл. 42—43°, выход 94% (теор.) и оксим n-гептано-4, т. кип. 93—94°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4486, выход 80%. В р-р 5 г IV в 300 мл III при перемешивании и облучении его кварцевой Hg-лампой пропускают сухой HCl. Через 20 мин. из р-ра начинает выделяться в виде капель хлоргидрат V. Последний растворяют в воде и из р-ра выделяют V, т. пл. 88—89°. Выход 90% (теор.). Аналогично получают циклооктаноноксим, выход 90%. Р-р 2 г IV в III выливают в колонку, заполненную  $Al_2O_3$ , которую закрывают и оставляют на 3 дня, затем промывают  $Al_2O_3$  ацетоном и упариванием р-рителей получают 1,6 г V. Аналогичный процесс на силикагеле и активированном угле позволяет получать V с выходом 83 и 66% соответственно.

А. Артемьев  
61908 П. Некатализическое деметилирование толуола. Шнейдер (Non-catalytic demethylation of toluene. Schneider Abraham) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2776326, 1.01.57

Метилзамещенные ароматич. углеводороды (I), напр. толуол (II), o-, m- и p-ксилолы, 1,2,3-, 1,2,4- и 1,3,5-триметилбензолы, α- и β-метилнафталины, диметилнафталины, деметилируют при 500—800° и давл. 5,2—49 ат в течение 2—60 сек. (5—40 сек.) в присутствии ациклич. углеводородов с 2—5 атомами C, напр.  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ , n- и iso- $C_4H_{10}$ , пропилена, бутена-1 и -2, бутадина-1,3. Получают ароматич. углеводороды, лишенные  $CH_3$ -группы,  $CH_4$  и продукты превращения ациклич. углеводородов: если р-цию проводят в присутствии парафинов, то они превращаются в соответствующие олефины, в случае использования олефинов последние димеризуются. Молярное отношение парафинов к I = 1—20 : 1, олефинов к I = 0,5—10 : 1. Смесь этапа и II (молярное отношение = 2 : 1) непрерывно

пропускают через реактор при 600° и давл. 17,5 ат с такой скоростью, чтобы в зоне нагрева смесь находилась 10 сек. За одно прохождение II деметилируется на 55%; продуктами р-ции являются  $C_6H_6$ ,  $CH_4$  и  $C_2H_4$ . В этом процессе выгодней использовать пропилен, так как он превращается в диаллил, который циклизуется в  $C_6H_6$  с образованием  $H_2$ , увеличивая выход  $C_6H_6$ .

И. Шалавина  
61909 П. Очистка ароматических кислот. Вильямсон, Дейвис (Purification of aromatic acids. Williamson George T., Davis Orris L.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2749363, 5.06.56

Ароматические к-ты (I), получающиеся при каталитич. окислении алкилзамещ. бензолов (II) и алкилзамещ. нафталинов в присутствии органич. солей поливалентных металлов (III) (нафтенат Со), выделяют из смеси I, II и III обработкой последней горячей водой при 50—125° (65—125°) и pH 2—4. Горячую смесь, полученную окислением II, фильтруют для удаления дикарбоновых к-т. Фильтрат содержит преимущественно монокрбоновые к-ты, растворенные в непрореагировавшем II, небольшие кол-ва низших алифатич. карбоновых к-т, альдегидов, кетонов и эфиров и примесь катализатора. Содержание ароматич. к-т в фильтрате 40—65 вес.%. Горячий фильтрат обрабатывают водой (10% от веса фильтрата). Водн. экстракт содержит катализатор, а органич. слой — непрореагировавший II и I, которые отделяют от II кристаллизацией и центрифугированием. При окислении трет- $C_4H_9C_6H_4CH_3$  получена трет- $C_4H_9C_6H_4COOH$ , которая при pH реакционной смеси 2,1 и т-ре экстракции 70° содержала после очистки 1,1 ч. Со на 1 млн. ч. к-ты. Приведен пример обработки смеси, полученной окислением толуола; полученная  $C_6H_5COOH$  содержала после очистки < 3 ч. Со на 1 млн. ч. к-ты. А. Слинкин

61910 П. Получение и очистка ароматических карбоновых кислот. Бройх, Гофман (Verfahren zur Reinigung von aromatischen Carbonsäuren. Broich Franz, Hoffmann Gunthard) [Chemische Werke Huls A.-G.]. Пат. ФРГ 956681, 24.01.57

Ароматические к-ты, полученные при окислении соответствующих алкилароматич. соединений  $HNO_3$  и (или) воздухом, очищают обработкой при 180—300° водн. р-ром  $Na_2Cr_2O_7$ . 1620 ч. n-диизопропиленбензола (I) и 1,6 вес. ч. Со-нафтената (содержание Со ~ 10%) обрабатывают при 130° смесью воздуха с  $O_2$  (объемное соотношение 10 : 6), обеспечивая хорошее перемешивание газа с I. Кол-во газа подбирают так, чтобы  $O_2$  использовалось на 100%. Во время опыта т-ра поднимается до 170—175°. Через 30 час. при содержании  $O_2$  1,5 моля на 1 моль I дальнейшее поступление  $O_2$  замедляют и р-ция прекращается. Превращение I ~ 16,7%, считая на взятый  $O_2$ . Получают 1665 ч. темно-коричневого масла со следующими свойствами: кислотное число (КЧ) 31,5, карбонильное число 188,0, гидроксильное число 62,9, эфирное число 26,8. Масло интенсивно перемешивают при 95—105°, обрабатывают 10-кратным кол-вом (по весу) 25—35%-ной  $HNO_3$ . Заданную конц-ию  $HNO_3$  поддерживают добавлением конц.  $HNO_3$ . После 95—100 час. прибавление конц.  $HNO_3$  заканчивают. Общее кол-во добавленной  $HNO_3$  составляет 500 вес.% на введенное масло в расчете на 100%-ную  $HNO_3$ . Продукт окисления фильтруют и промывают кипящей водой. Получают 1225 вес. ч. неочищ. терефталевой к-ты (II), КЧ 614,0, что соответствует выходу 91%. Содержание N 0,62%, 1255 ч. неочищ. II нейтрализуют 25%-ным NaOH и нагревают в автоклаве с 450 вес. ч.  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  24 часа при 280°. При этом устанавливается давл. 75 ат. После охлаждения  $Cr_2O_3$  отфильтровывают и растворяют в HCl. Получают 1218 ч. чистой II, КЧ 672, диметилловый эфир II имеет т. пл. 140,8°, N не обнаружен. Выход II, считая на взятый

тый I, 73,4% (теор.). Приведены примеры окисления  $C_6H_5C_2H_5$  (выход  $C_6H_5COOH$  90,3%, т. пл. 121°), *o*-ксилола и *m*-ксилола; а также примеры очистки полученных к-т.

А. Слинкин  
61911 П. Получение моноциклических ароматических карбоновых кислот. Китакава Сёдзо, Кодама Хироси, Кодама Цугуму, Ямагиси Юкимаса, Атака Цунэо [Томияма кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7885, 28.10.55

Ароматические к-ты получают окислением алкилбензолов парами  $HNO_3$  (I) в присутствии инертных р-рителей при  $t$ -рах  $> 120^\circ$ . При окислении низкокипящих в-в для поддержания нужной  $t$ -ры добавляли высококипящие р-рители —  $C_6H_5NO_2$  (II),  $C_6H_4Cl_2$  и др. В присутствии окислов Se и V  $t$ -ра р-ции может быть снижена на 20–30°. Регулируя скорость р-ции путем изменения  $t$ -ры и конц-ии I, при окислении смеси изомеров можно достигнуть избирательного окисления. В колбу емк. 100 мл вводят 25 г смеси эквивалентных кол-в  $o$ - $O_2NC_6H_4CH_3$  и  $n$ - $O_2NC_6H_4CH_3$  (III). При 150° вводят снизу 30%-ную I. Р-ция идет при испарении I, образующиеся окислы азота улавливаются разб. I и могут быть использованы снова. Выделяющиеся кристаллы  $n$ - $O_2NC_6H_4COOH$  (IV) время от времени отфильтровывают, фильтрат возвращают в колбу и продолжают окисление. Под конец р-ции поднимают  $t$ -ру до 180°, при этом снова происходит выделение окислов азота и начинается окисление  $o$ - $O_2NC_6H_4CH_3$ ; через 2,5 часа смесь охлаждают, получают 15 г  $o$ - $O_2NC_6H_4COOH$ , т. пл. 236°, и 15 г IV, т. пл. 145°, выход 90%; остающаяся I имеет конц-ию 25%. 80 г III окисляют в присутствии 300 г II введением 40%-ной I при 125°; через 10 час. получают 85 г IV. В аналогичных условиях окисляют 25 г смеси эквивалентных кол-в  $o$ - $ClC_6H_4CH_3$  и  $n$ - $ClC_6H_4CH_3$ ; при 150° окисляется только  $n$ - $ClC_6H_4CH_3$ . Отделяют  $n$ - $ClC_6H_4CH_3COOH$ , добавляют 25 г II и поднимают  $t$ -ру до 180°, заканчивают р-цию через 3 часа, получают 14 г  $n$ - $ClC_6H_4COOH$ , т. пл. 241°, и 13 г  $o$ - $ClC_6H_4COOH$ , т. пл. 139°. 150 г 2-хлор-4-нитротолуола окисляют при 180–200° постепенным добавлением 50%-ной I. Через 6 час. получают 158 г 2-хлор-4-нитробензойной к-ты, т. пл. 140°. Окислением 150 г 2,4- $Cl_2C_6H_3CH_3$  получают 155 г 2,4- $Cl_2C_6H_3COOH$ . В р-р 10 г толуола (V) в 30 г II при кипении вводят 40%-ную I; отгоняющиеся с парами воды V и II снова вводят в реактор, снизу отбирают р-р  $C_6H_5COOH$ . Через 3 часа из 30 г V получают 33 г  $C_6H_5COOH$ , т. пл. 120°, из р-ции освобождается 25%-ная I. В присутствии 0,05–0,1 г окиси Se или V получают 15%-ную I. В смесь 25 г *n*-ксилола и 30 г II при 160° вводят 40%-ную I через 2 часа получают 35 г *n*- $HOOC$ - $C_6H_4COOH$ , метиловый эфир, т. пл. 140°. Окислением *m*-ксилола в тех же условиях получают *m*- $HOOC$ - $C_6H_4COOH$ , выход 90%.

В. Каратаев  
61912 П. Получение терефталевой кислоты. Люде-виг, Литман (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure. Ludwig Hermann, Littmann Ernst). Пат. ГДР 13924, 10.10.57

Терефталевую к-ту (I) получают нагреванием  $o$ - $HOOC$ - $C_6H_4COOH$  (II),  $o$ - $HOOC$ - $C_6H_4CHO$  (III),  $o$ - $HOOC$ - $C_6H_4CN$  или  $o$ - $NCC$ - $C_6H_4CN$  с солями, окисями или гидроокисями щел. или щел.-зем. металлов при 350–400° под давлением в присутствии воздуха или  $O_2$ . 200 г II и 100 г  $CaO$  нагревают во вращающейся  $Si$ -трубке 5 час. до 400°. Охлажд. смесь растворяют в 0,8–1 л горячей воды, фильтруют, подкисляют  $HCl$  до конго и отсасывают смесь  $o$ - $HOOC$ - $C_6H_4COOH$  и I. Эту смесь кипятят с ~ 800 мл воды; III растворяется. Остаток промывают горячей водой, получают I, выход 42,5% (теор.); диметиловый эфир I имеет т. пл. 139–140°. Аналогично получают I из 200 г III и 100 г  $CaO$ , выход 38,5% (теор.); из 200 г II и 100 г  $CaO$  (6 час., 380°), выход 40% (теор.). 200 г  $o$ - $NCC$ - $C_6H_4CN$  и 500 г  $Ca(OH)_2$  нагрева-

ют 2–3 часа в  $Si$ -трубке до 150–200° в токе воздуха для удаления выделяющегося  $NH_3$ . После удаления  $NH_3$  вращающуюся трубку нагревают 5 час. до 400°. Переработкой продукта выделяют I, выход 36%. 200 г II и 120 г  $NaOH$  нагревают в автоклаве 5 час. при 440°. Переработкой выделяют I, выход 43,5%. Из 200 г III и 200 г безводн.  $FeCl_3$  (6 час., 400–450°) получают 108 г I, выход 44%.

А. Слинкин  
61913 П. Получение терефталевой кислоты или ее калиевых солей. Рекке, Блазер, Штейн, Ширп (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure bzw. deren Kaliumsalzen sowie deren Estern. Raesche Bernhard, Blaser Bruno, Stein Werner, Schirp Hubert) [Henkel & Cie. G.m.b.H.]. Пат. ФРГ 958196, 14.02.57

Терефталевую к-ту (I) или  $K$ -соль I получают нагреванием средней  $K$ -соли ортофталевой к-ты (II) выше 350° в атмосфере инертного газа ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ) в присутствии инертных в-в (шесок, кокс, металлич. порошок или стружка) и катализаторов —  $Zn$ ,  $ZnO$ , или  $Zn$ -солей, которые берут в кол-ве  $\geq 15\%$  от веса II. Вместо II можно брать в-ва, образующие II; особенно пригодной оказалась смесь фталевого ангидрида и  $K_2CO_3$ . Для разделения полученной смеси, состоящей из  $K$  солей I, ортофталевой и бензойной к-т, может быть использована различная растворимость этих к-т в воде или других р-рителях; напр., реакционную смесь растворяют в воде, фильтруют, из фильтрата подкислением  $HCl$  или  $H_2SO_4$  выделяют органич. к-ты и экстрагируют их водой. Остается I, которую очищают повторным осаждением к-той из р-ра в щелочи. Процесс можно проводить при обычном, повышенном или пониженном давлении. 15 г II хорошо перемешивают с 0,75–0,8 г  $Zn$ -соли (анионы —  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $J^-$ ,  $CN^-$ ,  $SiF_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$ , остатки фталевой или терефталевой к-т) и смесь нагревают в стеклянном сосуде в токе  $CO_2$  ~ 1 час при 450°. По охлаждении продукт растворяют в кипящей воде, фильтруют, подкисляют фильтрат  $HCl$ , отмывают выпавшие органич. к-ты горячей водой и получают чистую I. Выход 34–55% (теор.). Наибольший выход получают, применяя  $ZnF_2$ . 150 г фталевого ангидрида, 140 г  $K_2CO_3$  и 10–20 г катализатора ( $Zn$ -пыль или  $Zn$  в зернах) загружают в автоклав, подают в него  $CO_2$  до 50 ат и содержимое перемешивают 6 час. при 400°. Переработкой реакционной смеси получают I, выход 60–75%. Во вращающийся автоклав емк. 1,4 л загружают 200 г II, 15 г  $ZnCl_2$ , подают в него  $CO_2$  до 50 ат, медленно нагревают и выдерживают 1 час при 430° (давление поднимается до 164 ат). 212 г продукта перерабатывают, как указано выше, и получают I, выход 82% (теор.).

А. Артемьев  
61914 П. Разделение изофталевой и терефталевой кислот. Карлстон, Лам (Isophthalic acid and terephthalic acid separation. Carlston Earl F. Lum Funston G.) [California Research Corp.]. Пат. США 2745872, 15.05.56

Смесь терефталевой к-ты (I) и изофталевой к-ты (II) превращают в их  $NH_4$ -соли или соли щел. металлов, для разделения которых используют различную растворимость этих солей в насыщ. водн. р-рах солей неорганич. к-т (хлориды, сульфаты, карбонаты) тех же металлов. Обработкой неорганич. к-тами соли I и II переводят в I и II. В автоклав емк. ~ 190 л загружают: 36,3 кг смеси I и II (~15% I и ~85% II), 99 кг воды, 90,7 кг  $(NH_4)_2SO_4$  и 38,5 кг воды.  $NH_4OH$ , содержащего ~10,9%  $NH_3$ . Смесь нагревают до 93° и перемешивают 1,5 часа. Для поддержания pH смеси ~ 8 периодически добавляют  $NH_4OH$  (13,2 л на всю операцию). Смесь охлаждают до ~20° и отфильтровывают  $NH_4$ -соль I. Остаток при перемешивании обрабатывают 125 кг насыщ. р-ра  $(NH_4)_2SO_4$  при 82°. Пульпу охлаждают до ~20°, доводят pH до 8 и фильтруют. Операцию смешения осадка



с р-ром  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  повторяют до полного отсутствия маточного р-ре  $\text{NH}_4$ -соли II, после чего осадок растворяют в воде, фильтруют, нагревают и добавляют избыток  $\text{HCl}$ . I отфильтровывают, промывают водой до отсутствия в промывной воде  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Маточные р-ры и промывные воды соединяют, подкисляют  $\text{HCl}$ , выделившуюся при этом II отфильтровывают и отмывают водой. Выход I и II ~100%. Приведены еще 3 аналогичных примера, схема и описание технологич. процесса.

A. Артемьев  
61915 II. Окисление смесей эфиров толуиловых кислот и ксилолов. Левин, Толанд (Oxidation of toluate esters and xylene mixtures. Levine Irving E., Toland William G.) [California Research Corp.] Пат. США 2772305, 27.11.56

Непрерывный способ произ-ва моноалкиловых эфиров фталевых к-т (алкил содержит 1—4 атома C) состоит в пропускании  $\text{O}_2$ -содержащего газа через жидкую смесь ксилола (I) и алкилового эфира толуиловой к-ты (II) при 93—204° (лучше 104—190°), отделении головной фракции [непрореагировавшие I, II и толуиловая к-та (III)] и остатка [моноалкиловый эфир фталевой к-ты (IV)], этерификации III соответствующим спиртом и возвращении проэтерифицированной головной фракции в зону окисления вместе с дополнительным кол-вом I. Возможна этерификация неразогнанного продукта р-ции, фракционирование и возвращение в процесс головной фракции (I и II) вместе с дополнительным кол-вом I; остаток — диэфир фталевой к-ты. Для получения только IV молярное отношение III к I в зоне окисления должно быть 1—5 : 1. В вертикальный реактор емк. 4 л (трубка из нержавеющей стали длиной 180 см) загружают 500 г смеси I (61,8% м-, 30,6% п-, 4% о-И и 3,6% парафинов, кишинич, как I), 500 г смеси II (алкил —  $\text{CH}_3$  — IIa), состоящей из 85% эфира м- и 15% эфира п-III, и 2 г нафтената Со, содержащего 6% Со, при 163° и 3,5 атм пропускают 30 мин. воздух со скоростью 280 л/час, поднимают т-ру до 171° и давление до 7 атм (эти условия выдерживают 35 мин.), снижают т-ру до 149° и давление до 3,5 атм до конца процесса, который всего длится 110 мин., последние условия не меняют. Процесс контролируют по кол-ву  $\text{CO}_2$  в отходящих газах. Продукт, содержащий 30 мл водн. слоя и 993,2 г органич. в-в, обрабатывают паром для удаления непрореагировавших I и части эфиров, фракционированием удаляют остатки I и эфиров. Отфильтровывают фталевую к-ту (выход 8,8%, считая на прореагировавший I), фильтрат экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , из экстракта выделяют III (выход 73,6%, считая на прореагировавший I) и IV, где алкил —  $\text{CH}_3$  (выход 109%, считая на прореагировавший IIa). Высокомолекулярные побочные продукты образуются с выходом <1%. Аналогично пропускают 3,2 часа воздух, содержащий 1,67 моля  $\text{O}_2$ , через 1,21 моля смеси IIa при 204° в присутствии такого кол-ва нафтената Со, чтобы содержание Со в реакционной смеси было 0,05%. Указанной обработкой реакционной смеси, но без отгонки с паром, получают IV (алкил —  $\text{CH}_3$ ), выход 54,4%, считая на прореагировавший IIa. Подобные выходы получают при окислении II, где алкил —  $\text{C}_2\text{H}_5$ , *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$  и  $\text{C}_4\text{H}_9$ , в присутствии I или без него. Процесс можно вести без катализатора, но скорость р-ции уменьшается. Катализаторами могут служить растворимые в органич. в-вах соединения металлов VII и VIII групп периодической системы элементов.

И. Шалавина  
61916 II. Получение гидразобензола. Йонер (Verfahren zur Herstellung von Hydrazobenzolen. Jöner Hans) [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 314640, 15.08.56

Гидразобензолы получают щел. восстановлением нитробензолов в присутствии Fe, содержащего ≥1% (лучше ≥2%) карбида Fe или ферросилиция. В р-цию берут ≥1 моля гидроокиси щел. металла на 1 экв

водорода, необходимого для восстановления. В тигель из Fe, Ni или фарфора помещают 120 ч. Fe-порошка, содержащего ~2,5% С, главным образом в форме  $\text{Fe}_2\text{C}$ , и свободного от других примесей, к нему при перемешивании прибавляют р-р 60 ч. NaOH в 40 ч. воды, нагретой до 50—70°. Образуется суспензия, легко перемешиваемая при ~70°. В чугунный котел с мешалкой помещают 150 ч. NaOH в 70 ч. воды, добавляют 300 объемн. ч. сольвент-нафты и 123 ч.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . После перемешивания в течение ~30 мин. к смеси при 50—70° в течение 0,5—1 часа прибавляют суспензию Fe в щелочи, приготовленную как указано выше. Перемешивание при 50—60° продолжают ~1 час, т-ру повышают до ~120° и через ~0,5 часа прибавляют Fe порциями по 10 ч., пока органич. р-р практически не обесцветится. При хорошем Fe-порошке р-ция заканчивается после 3-кратной добавки Fe за 2 часа. Fe отделяют, промывают несколько раз небольшим кол-вом горячей сольвент-нафты. Полученный р-р, содержащий 80—85 ч. гидразобензола, превращают в свободный гидразобензол или охлаждают до 10—20°, добавляют к нему 100 ч. льда и 100 объемн. ч.  $\text{HCl}$ -кислоты и превращают в бензидин, выход 75—80 ч.

В. Шарф  
61917 II. Выделение анилина из фракций пиридиновых оснований, содержащих анилин и его гомологи. Кубичка, Земан (Způsob získávání anilinu z frakcí pyridinových basí, obsahujících anilin a jeho homology. Kubička Rudolf, Zeman Zbyněk) Чехосл. пат. 83851, 1.05.55

Указанные фракции дезалкилируют при 500—800° в атмосфере  $\text{H}_2$  или газов, содержащих  $\text{H}_2$ , в присутствии водяного пара и катализатора или при заполнении реакционного пространства газами, способствующими теплопередаче. Из полученного конденсата выделяют фракцию, обогащенную анилином (I). Фракцию пиридиновых оснований (ПО) с т. кип. 175—200° (получена фракционированием неочищ. ПО, содержащих 30—35% I) при 740° инжектируют в реакционное пространство, содержащее газ, состоящий на 50% из  $\text{H}_2$ . Объемное отношение  $\text{H}_2$  к инжектируемой фракции 1:5, объемная скорость 160 л/час. Получают 77 ч. конденсата, из которых фракционированием выделяют 51% в-ва с т-рой кипения до 175° и 26% в-ва с т. кип. 175—190°, содержащего 72% I. Эту фракцию вновь инжектируют в реактор в атмосферу  $\text{H}_2$  (отношение  $\text{H}_2$  к основанию 1:3,4, объемная скорость 210 л/час) при 740°. Выход 79 ч. конденсата на 100 ч. инжектированного основания. Фракционированием получают 52 ч. фракции с т. кип. 175—200°, содержащей 95% I. Приведены еще 2 примера: в 1-м фракцию ПО с т. кип. 207—227° инжектируют в реактор, наполненный  $\text{H}_2$  и содержащий Si-отходы. Выход I 95%. Во 2-м примере ПО, содержащие 7% воды, инжектируют при 750° в реактор, содержащий измельченный кварц и заполненный газом, содержащим (в %):  $\text{CO}_2$  0,30, CO 0,70,  $\text{H}_2$  55,8,  $\text{CH}_4$  30,50 и  $\text{N}_2$  12,20. Выход I 75%.

И. Елинек  
61918 II. Получение 2,5-диаминотолуола. Курникский (Sposób wytwarzania 2,5-dwuaminotoluenu. Kurnicki Eugeniusz) [Centralne Laboratorium Chemiczne Spółdzielni Pracy]. Польск. пат. 36844, 20.01.56

2,5-диаминотолуол (I) получают восстановлением п-аминоазотолуола (II). Применяя в качестве восстановителей Sn, Fe, Zn и т. д., I получают с низким выходом вследствие трудности выделения I, легко окисляющегося на воздухе. Предложен метод восстановления II в I, с выходом 43%, считая на использованный II, при помощи  $\text{NaHSO}_3$  в водно-спирт. среде. I выделяют добавлением щелочи, напр. NaOH, двумя порциями: 1-я порция — 25%-ный р-р NaOH, 2-я — 50%-ный р-р. После добавления 1-й порции NaOH (до щел.

р-ции) р-р перемешивают, после 2-й — дают отстояться до расслоения. Верхний слой, содержащий I, о-толуидин, воду и спирт, перегоняют в вакууме. При добавлении  $\text{NaHSO}_3$  нельзя допускать вскипания смеси. К 0,68 кг II в 1,8 л  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 1,8 л горячей воды постепенно добавляют при непрерывном помешивании 1,7 кг  $\text{NaHSO}_3$ , затем охлаждают, добавляют 2 л 25%-ного р-ра  $\text{NaOH}$  при  $\sim 20^\circ$  до щел. р-ции, добавляют еще 3—4 л воды и тщательно перемешивают. Затем к смеси добавляют 600 мл 50%-ного  $\text{NaOH}$  и дают отстояться. После расслоения верхний слой, содержащий I, о-толуидин, воду и спирт отделяют и перегоняют при 16—17 мм рт. ст. Полученный I (т. кип.  $164^\circ/6$  мм) кристаллизуют из  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

3. Рачинский  
61919 П. Получение моноциклических ароматических моноизоцианатов из ароматических аминов и фосгена в газовой фазе. Пфиршке, Альтнер, Рос (Verfahren zur Herstellung von einkernigen aromatischen Monoisocyanaten aus einkernigen aromatischen Aminen und Phosgen in der Gasphase. Pfirschke Johannes, Altner Wilhelm, Roos Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 955860, 10.01.57

Метод получения ароматич. изоцианатов из аминов и  $\text{COCl}_2$  (I) в газовой фазе при т-рах  $> 150^\circ$ , возможно с применением газа-носителя ( $\text{N}_2$  или пары р-рителя), в присутствии катализаторов или без них с последующим охлаждением продуктов р-ции дает возможность осуществить непрерывный процесс и применять умеренный избыток I, исключая его регенерацию. Чтобы избежать загрязнения холодильника высококипящими побочными продуктами, применено охлаждение реакционных газов непосредственно вблизи реакционной зоны вспыскиванием жидкости, напр. продукта р-ции. Холодильник наполняют кольцами Рашига, жидкость подают равномерно, частично направляя на стенки, чтобы отмыть образующиеся загрязнения. В стеклянную трубу (длина 2,5 м, диам. 100 мм), заключенную на  $\frac{3}{4}$  длины в электрич. печь, поддерживающую т-ру внешней части трубки  $250^\circ$ , и на  $\frac{1}{4}$  — в другую печь (т-ра внешней части трубки  $275^\circ$ ), пропускают через трубку (длина 0,5 м) 2,5 кг/час паров анилина (II) с 350 л/час  $\text{CO}_2$  и через вставленную рядом трубку (длина 1,8 м) 4 кг/час I, нагретого до  $120^\circ$ . Газы реагируют в последней четверти трубки, после чего поступают в холодильник, охлаждаемый вспыскиванием жидкости до  $65-70^\circ$ , чтобы избежать кристаллизации образующегося  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOSCl}$  (III), т. пл.  $52^\circ$ . Конденсируется  $\sim 90\%$  III; при применении в качестве охлаждающей жидкости  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  он насыщается III через несколько часов. Отходящие газы промывают холодным  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , получая еще немного III, который разлагают на  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$  и  $\text{HCl}$  при  $110^\circ$  в небольшом вакууме, а затем перегонкой в вакууме отделяют от небольшого смолистого остатка, выход  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$  90%. Пропуская вместо II 2,9 кг/час о-толуидина, получают о- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$ , т. кип.  $283^\circ$ , выход  $\sim 90\%$ . Приведена схема установки.

В. Оноприенко  
61920 П. Замещенные ди-(изоцианатофенил)-мочевинны. Бартел (Substituted di(isocyanatophenyl)ureas. Barthel Eric, Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2757185, 31.07.56

Замещенные мочевины общей ф-лы  $(4\text{-R-3OCNC}_6\text{H}_3\text{NH})_2\text{CO}$ , где R — алкил (напр.,  $\text{CH}_3$ ), алкоксил (напр.,  $\text{OCH}_3$ ) или атом Cl, получают р-цией 1 моля воды с 2 молями диизоцианата общей ф-лы  $2,4\text{-(OCN)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{R}$  при  $0^\circ-30^\circ$  в присутствии кислородсодержащего р-рителя (эфира или кетона; пригодна смесь 90% *n*-гептана и 10% диоксана). Процесс можно проводить пропусканием через диизоцианат  $\text{N}_2$ , насыщ. водяным паром. При этом заместители, находящиеся в положении 1, оказывают на расположенную в положении 2  $\text{NCO}$ -группу защитное влияние от действия воды; ана-

логичный процесс для *m*- или *p*-фенилендиизоцианата приводит к образованию полимерных продуктов. 34,8 г 2,4-толуилендиизоцианата растворяют в 90 ч. этилацетата, добавляют 1,8 ч. воды и при  $20-25^\circ$  перемешивают 18 час., фильтруют образовавшийся белый кристаллич. осадок, промывают его 90 ч. этилацетата и выпаривают в вакууме 3—4 часа при  $65^\circ$ . Получают 24,5 г ди-(3-изоцианато-4-метилфенил)-мочевины. Аналогично получают ди-(3-изоцианато-4-метоксифенил)-мочевину (р-ритель — ацетон), т. пл.  $241-245^\circ$ , и ди-(3-изоцианато-4-хлорфенил)-мочевину (р-ритель — абс. эфир). Продукты, обладающие малой ядовитостью и стабильные при хранении, можно применять для синтеза эластомеров, пластмасс и клеев.

А. Артемьев  
61921 П. Получение 2-*n*-бутоксисбензамиды. Тадика Иосио, Сано Хадзимэ, Йомода Санахо [Тюгай сэйяку кабусики кайся]. 5.56, Японск. пат., 3519, 14.05.56

Эквимолекулярную смесь 2- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$  и 30%-ного  $\text{NaOH}$  нагревают 4 часа при  $100^\circ$  с 1 молем  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  и продукт выливают в ледяную воду. Выход 2- $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$  93%, т. пл.  $75-76^\circ$ .

Я. Д.  
61922 П. Получение *n*-аминометилбензойной кислоты. Нагасава Фудзиро, Такаги Эйити, Тосака Кун [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4516, 14.06.56

32 г  $\text{NaOH}$  в 238 мл воды при  $0^\circ$  обрабатывают 16 мл  $\text{Br}_2$ ; получают  $\text{NaBrO}$ . К р-ру  $\text{NaBrO}$  при  $0^\circ$  прибавляют по каплям р-р 16,8 г  $\text{n-CH}_3\text{CONHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$  в 45 мл диоксана. После 3-часовой выдержки при  $0^\circ$  верхний слой промывают  $\text{CHCl}_3$  и подкисляют конц.  $\text{HCl}$ . Продукт перекристаллизуют из воды и получают 13,7 г  $\text{n-CH}_3\text{CONHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , т. кип.  $194-196^\circ$ . 8 г  $\text{n-CH}_3\text{CONHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  и 25 мл конц.  $\text{HCl}$  кипятят 9 час., охлаждают, прибавляют 4 мл спирта, осадок отфильтровывают и кипятят с 50 мл воды. Горячий р-р фильтруют с углем, фильтрат нейтрализуют  $\text{NaOH}$  и получают 4,8 г  $\text{n-H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , т. пл.  $\sim 240^\circ$ .

Я. Данюшевский  
61923 П. Получение фенилмагнийхлорида. Рамсден (Preparation of phenyl magnesium chloride. Ramsden Hugh E.) [Metal & Thermit Corp.]. Пат. США 2777886, 15.01.57

Эквимольные кол-ва технич.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (I) и технич.  $\text{Mg}$  нагревают при  $130-135^\circ$  ( $130-132^\circ$ ) в присутствии 0,5—5%  $\text{Cu}_2\text{S}$  (лучше 1—2% от веса  $\text{Mg}$ ). Р-цию лучше вести при сильном помешивании в атмосфере инертного газа, напр.  $\text{N}_2$ , в присутствии р-рителя, напр.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$  или их смеси; при использовании избытка I он служит р-рителем. Смесь 1 г атома  $\text{Mg}$ -стружки, 1 моля технич. I и 1% (от веса  $\text{Mg}$ )  $\text{Cu}_2\text{S}$  кипятят при перемешивании. Через 25 мин. начинается р-ция (р-р зеленеет). Через 5 мин. после начала р-ции добавляют 4 моля I. Перемешивание продолжают в течение 19 ч. 35 м. Смесь охлаждают и разбавляют абс. эфиром. Выход  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$  92,5%; он подсчитан на основании титрования р-ра  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$  прибавлением эфира объем реакционной смеси доводят до 1 л, встряхиванием диспергируют осадок, дают осесть в течение 1 мин., 20 мл этого р-ра выливают в смесь 50 мл воды и 50 мл 0,5 *n*.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают 30 мин. на водяной бане, добавляют 1,5 мл 0,04%-ного р-ра бромкрезолпурпура и титруют 0,2 л  $\text{NaOH}$ .

И. Шалаев  
61924 П. Получение фенолов из некоторых карбоновых кислот. Перлман (Phenols from certain carboxylic acids. Pearlman Marshall B.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2764587, 25.09.56

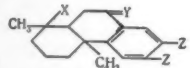
Способ произ-ва в-в ф-лы  $\text{RON}$  (R — нафтил, пиримидил, хинолил и изохинолил, которые могут иметь заместители группы, не подвергающиеся окислению в указанных ниже условиях, и должны иметь в ядре



по крайней мере один не несущий заместителей атом С, соседний с атомом С, связанным с COOH-группой) из к-т ф-лы RCOOH состоит в контакте этих к-т (в жидкой или паровой фазах) с соединениями  $\text{Cu}^{+2}$  ( $\text{CuO}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}$ -соли органич. к-т, в частности соль к-ты, подвергаемой декарбосилированию) при 200—250° в присутствии воды и воздуха или  $\text{O}_2$ . Удаление продукта р-ции из слоя  $\text{Cu}$ -соединения производят отгонкой с паром, отдувкой  $\text{N}_2$  или экстракцией р-рителем. В присутствии солей или оксидов  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ba}$  или  $\text{Co}$  увеличивается эффект  $\text{Cu}$ -соединений, но без соединений  $\text{Cu}$  соли и оксиды не способствуют протеканию р-ции. В 1 моле расплавленной нафтойной к-ты (I) растворяют 0,05 моля  $\text{Cu}$ -соли I. При 240° через р-р медленно пропускают пар, смешанный с воздухом. После выделения 1 моля  $\text{CO}_2$  продукт содержит 2-нафтол (II), I и  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ . Нагреванием в закрытом сосуде при 240° в течение 2 час. 1 моля 2-нафтойной, 8-нитро-1-нафтойной, 4-метил-1-нафтойной, 5-бром-2-нафтойной, 4-пиридинкарбоновой, никотиновой, хинальдиновой, цинхониновой, 7-хинолинкарбоновой, хинолиновой, 2-метил-6-хинолинкарбоновой и 6-нитроизохинолин-3-карбоновой к-т с 1 молем  $\text{CuSO}_4$  и 2 молями воды получены, соответственно: II, 8-нитро-2-нафтол, 4-метил-2-нафтол, 8-бром-2-нафтол, 3-оксипиридин, 2- и 4-оксипиридины, 3-оксихинолин, 3-оксихинолин, 6- и 8-оксихинолины, 4-окси-2-пиридинкарбоновая к-та, 2-метил-7-оксихинолин и 6-нитро-4-оксизохинолин. И. Шалавина

61925 П. 6,7-Диацетил-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидро-1,4а-диметил-9-оксофенантрен-1-карбонитрил. Сандерсон (6,7-diacetyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-9-oxophenanthrene-1-carbonitrile. Sanderson Thomas F.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2750402, 12.06.56

Ацетилированием дегидроабиедонитрила (I) (I образуется, напр., при действии  $\text{NH}_3$ -газа, на дегидрированную канифоль; см. пат. США 2534297) получают 6-ацетилдегидроабиедонитрил (II), который при окислении  $\text{CrO}_3$  в безводн. среде при 20—60° (лучше 25—35°) дает 6,7-диацетил-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидро-1,4а-диметил-9-оксофенантрен-1-карбонитрил (III). К перемешиваемой смеси 281 ч. I, 2400 ч.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  и 86 ч.  $\text{CH}_3\text{COCl}$  при ~20° прибавляют в течение 1 часа 288 ч.



III X=CN, Y=O, Z=COCH<sub>3</sub>

V X=CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, Y=  $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ , Z=CH(OH)

$\text{AlCl}_3$ . Массу перемешивают 46 час. и выливают в смесь 2000 ч. льда и 770 ч. конц.  $\text{HCl}$ . Органич. слой моют водой, р-ритель удаляют перегонкой с паром. По охлаждении II отфильтровывают, сушат и экстрагируют 150 ч. кипящего петр. эфира для удаления непрореагировавшего I. Получают 310 ч. II, т. пл. 155°. К р-ру 16,15 ч. II в смеси ~420 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 485 ч.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (IV) при 20° в течение 7 час. прибавляют 23,33 ч.  $\text{CrO}_3$  (IV служит для связывания образующейся во время р-ции воды и является р-рителем, мешающим осаждению  $\text{Cr}$ -солей; р-рителями могут быть  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ , трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и др., которые берут в таком кол-ве, чтобы конц-я II была 5—25%; кол-во употребляемого  $\text{CrO}_3$  1—5 молей на 1 моль II). Массу перемешивают ~16 час. при 20° и выливают в ледяную воду. Осадок отфильтровывают, растворяют в эфире, р-р моют водой, сушат. После удаления р-рителя остается 15,18 ч. неочищ. продукта, который растворяют в 50 ч.  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Р-р хроматографируют на колонне (K) с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обработанной основанием. Длина K 122 см, диам. 38 мм. K вымывают 8 порциями  $\text{C}_6\text{H}_6$  по 45 ч. из объединенных р-ров, упаривают  $\text{C}_6\text{H}_6$  и выделяют остаток с т. пл.

150—200°. Вымыванием следующими 4 порциями  $\text{C}_6\text{H}_6$  (общее кол-во  $\text{C}_6\text{H}_6$  3250 ч.) и упариванием р-ра получают 5,95 ч. II с т. пл. 240°, перекристаллизацией которого из этилацетата выделяют 2,85 ч. чистого III, т. пл. 262—263°. В качестве р-рителей при хроматографировании можно употреблять  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , петр. эфир,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , изо- $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , эфир, циклогексан, метилциклогексан, дипентен, n-ментан. III служит промежуточным продуктом для синтеза в-в, обладающих кардиотонич. свойствами. Окислением ацетильных групп в III до карбоксильных получают аналог фталевой к-ты, эфиры которого можно употреблять как пластификаторы, напр., для эфиров целлюлозы. Гидрированием III при 150° и 140 ат в присутствии скелетного Ni получают аминотриол V, являющийся антикоррозийным агентом.

И. Шалавина

61926 П. Получение N,N-дизамещенных производных 2,2-дифенил-1,3-диоксолан-4-метиламина. Уота Хидэтакэ, Макита Итиро [Томиэма кагаку когэ кабусики кайся]. Японск. пат. 6719, 20.10.54

Реакцию 2,2-дифенил-4-бромметил-1,3-диоксолана (I) с вторичными аминами проводят в присутствии  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (II), что позволяет обходиться без применения большого избытка вторичного амина и работать в условиях, не требующих применения повышенного давления и длительного нагревания. 30 г I, 9 г пиперидина и 9 г II нагревают 8 час. при 120—130°, жидкость выливают в разб.  $\text{HCl}$ , осадок отфильтровывают, промывают водой и затем эфиром. Нерастворившуюся  $\text{HCl}$ -соль 2,2-дифенил-4-пиперидилметил-1,3-диоксолана обрабатывают конц. р-ром  $\text{NaOH}$ , основание извлекают эфиром, перегонкой выделяют 27 г 2,2-дифенил-4-пиперидилметил-1,3-диоксолана, выход 88,5%, т. кип. 200°/1,5—2 мм,  $\text{HCl}$ -соль, т. пл. 200—204°, йодметилат, т. пл. 158—160°. 16 г I, 8,3 г l-эфедрина и 5 г безводн. II нагревают 8 час. при 120°, получают 15,5 г l-N-метил-N-(β-фенил-β-оксизопропил)-2,2-дифенил-4-аминометил-1,3-диоксолана, выход 75% (теор.), т. кип. 250—260°/1 мм,  $\text{HCl}$ -соль, т. пл. 215—217°. 16 г I, 8,3 г dl-эфедрина расплавляют при ~50°, добавляют 14 г II и нагревают 8 час. при 120—130°, получают 16 г dl-N-метил-N-(β-фенил-β-оксизопропил)-2,2-дифенил-4-аминометил-1,3-диоксолана, выход 77,3%, т. кип. 246—250°/1 мм,  $\text{HCl}$ -соль, т. пл. 198—200°. Аналогично из I и l-N-метил-β-фенилизопропиламина в присутствии II получают l-N-метил-N-(β-фенилизопропил)-2,2-дифенил-4-аминометил-1,3-диоксолан, т. кип. 220—225°/1 мм. В. Каратаев

61927 П. Получение пиридина. Кобаяси (Kobayashi Eiji) [Мишубиси касэй когэ кабусики кайся]. Японск. пат. 8029, 7.12.54

222 г  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$  и 100 г  $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$  постепенно нагревают до 120°, вводят  $\text{NH}_3$ -газ, смесь нагревают при 145°, пары конденсируют. Фракционированием конденсата выделяют пиридин (выход 91%) и в качестве побочного продукта  $\text{CH}_3\text{OH}$ , выход 96%. Патентуются в-ва общей ф-лы  $(\text{RO})_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR})]_n\text{OR}$ , где R — алкил.

Э. Тукачинская

61928 П. 2,6-диалкилпиридины. Браун, Каннер (2,6-alkylpyridines. Brown Herbert C., Kanner Bernard) [Research Corp.]. Пат. США 2780626, 5.02.57

Патентуются три общих метода получения 2,6-ди- и 2,4,6-триалкилзамещ. пиридинов общей ф-лы  $\text{C}(\text{R})=\text{CHC}(\text{R}')=\text{CHC}(\text{R}')=\text{N}$  (I), где R и R' — одинаковые или разные вторичные или третичные алкилы с 3—11 атомами С, а R'' — Н или алкил с 1—18 атомами С: метод а) I ( $\text{R}=\text{R}'$  — вторичный алкил, R'' — Н) получают р-цией 2,6-лутидина с  $\text{NaNH}_2$  и

соответствующим галоалкилидом с 1—5 атомами С в жидком  $\text{NH}_3$ ; метод б) I ( $\text{R}$  — третичный, а  $\text{R}'$  — вторичный алкил или  $\text{R} = \text{R}'$  — третичные алкилы,  $\text{R}'' = \text{H}$ ) получают р-цией 2-трет-алкилпиридина с соответствующим вторичным или третичным алкилидом; метод в) I ( $\text{R} = \text{R}'$  — вторичный или третичный алкил,  $\text{R}''$  — алкил с 1—18 атомами С) готовят конденсацией 1 моля альдегида ф-лы  $\text{R}''\text{CHO}$  с 2 молями кетона ф-лы  $\text{CH}_3\text{COR}$ , где  $\text{R}$  — вторичный или третичный алкил, и 1 моле сухого  $\text{NH}_3$  при  $t$ -ре  $> 200$ — $250^\circ$  в присутствии окиси алюминия, каолина,  $\text{SiO}_2$ , известия и др.). Метод а) К суспензии  $\text{NaNH}_2$  в жидком  $\text{NH}_3$  (см. Vaughan, Vogt, Nieuwland, J. Amer. Chem. Soc. 1934, 56, 2120) прибавляют в течение 5 мин. 35,5 г 2,6-лутидина и затем вводят в течение  $\sim 5$  час. 67,5 г  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (охлаждение твердой  $\text{CO}_2$ ). После испарения  $\text{NH}_3$  смесь гидролизуют 125 мл воды, экстрагируют эфиром (7  $\times$  25 мл) и высушивают над  $\text{KOH}$  и отгоняют эфир, получают I ( $\text{R} = \text{R}'$  — *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$ ), выход 55%, т. кип.  $194,1$ — $194,5/746$  мм, т. заст.  $2,5^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,480, хлораурат, т. пл.  $167,0$ — $167,2^\circ$ . Метод б) К р-ру 27 г Ia ( $\text{R}$  — *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ ) в  $\sim 200$  мл сухого этил. п-ра (т. кип.  $90$ — $100^\circ$ ) прибавляют при  $-78^\circ$  эфирный р-р *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Li}$  (см. Bartlett, Swain, Woodward, J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 3329), выдерживают несколько часов при  $-78^\circ$ , затем смесь кипятят 8 час., гидролизуют 50 мл воды, органич. слой отделяют и фракционируют, выход I ( $\text{R}$  — *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ ) 70%, т. кип.  $94/23$  мм, т. заст.  $-66^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4753. Подобным образом из 27 г Ia в 200 мл этил. п-ра эфир и р-ра *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , приготовленного из 46 г *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  и 7 г  $\text{Li}$  в  $\sim 200$  мл абс. эфира, получают I ( $\text{R} = \text{R}'$  — *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$ ), выход 67%, т. кип.  $100$ — $101/23$  мм, т. заст.  $2,2^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4733; хлораурат, т. пл.  $184,2$ — $184,5^\circ$ . Метод в) Смесь 72 г  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , 200 г *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{COCH}_3$ , 20 г  $\text{NH}_3$  и 100 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нагревают в закрытом реакторе 2 часа при  $310^\circ$ , после охлаждения и отделения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяют I ( $\text{R} = \text{R}'$  — *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ). Получаемые I являются стабилизаторами поливинилхлорида, а также добавками к смазочным маслам и бензину. О. Нефедов

**61929 П.** Получение диэтилового эфира 2,6-диметил-3,5-пиридиндикарбоновой кислоты и его производных. Сугумото Норно, Сигэмацу Сусуму, Сайто Сэйити [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат., 3521, 14.05.56

Диэтиловый эфир 2,6-диметил-3,5-пиридиндикарбоновой к-ты в равном кол-ве конц.  $\text{HCl}$  и в 10 объемах спирта восстанавливают над  $\text{PtO}_2$  (поглощается 2 моля  $\text{H}_2$ ). После удаления спирта, нейтр-ции  $\text{NH}_4\text{OH}$  и экстракции эфиром получают 90—95% диэтилового эфира 2,6-диметил-3,5-пиридиндикарбоновой к-ты; хлоргидрат, т. пл.  $181$ — $182^\circ$ . Я. Данюшевский

**61930 П.** Одновременное получение изоникотиновой кислоты и пиридина. Уцуми (Utsumi Jisamu) [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 8285, 15.12.54

Смесь равных объемов  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3$  пропускают при  $300^\circ$  через силикагель, содержащий 20%  $\text{CdHPO}_4$ ; получают 51,3% фракции (Ф), т. кип.  $110$ — $150^\circ$ . 71 г Ф смешивают с воздухом (10 мл: 80 л), пропускают при  $400^\circ$  через  $\text{V}_2\text{O}_5$ -катализатор, содержащий 10%  $\text{MoO}_3$  —  $\text{CrO}_3$  —  $\text{WO}_3$  (промотор) на пемзе; получают 14,8 г пиридина, 3,7 г изоникотиновой к-ты и 23,7 г непро-реагировавшей Ф, возвращаемой в цикл. Э. Т.

**61931 П.** Стабилизация гетероциклических азотсодержащих соединений. Хадсон, Смит (Stabilization of heterocyclic nitrogen compounds. Hudson Paul S., Smith Warren L.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2764589, 25.09.56

Винилзамещенные N-содержащие гетероцикл. соединения стабилизируют добавлением 0,0005—5% (луч-

ше 0,001—1%)  $\text{J}_2$ , служащего ингибитором полимеризации (П). Таким образом стабилизируют незамещ. или алкилзамещ. моно- и дивинилпиридины с числом атомов С во всех алкилах  $\leq 12$  (алкилы —  $\text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$ , связанные с ядром;  $\text{CH}_3$ -группа может быть связана с  $\alpha$ -атомом С винильной группы), напр. 2-, 3- и 4-винилпиридины, 2-метил-5-винилпиридин (I), 2,5-дивинил-, 2-этил-5-винил-, 2,3,4-триметил-5-винил-, 3,4,5,6-тетраметил-2-винил-, 3-этил-5-винил-, 2,6-диэтил-4-винил-, 2-изопропил-4-нонил-5-винил-, 2-метил-5-децил-3-винил-, 3-децил-4,5-дивинил-, 2,4-диметил-5,6-дипентил-3-винил-, 2-децил-5-( $\alpha$ -метилвинил)-, 3,5-ди-( $\alpha$ -метилвинил)-пиридины, а также винил- или  $\alpha$ -метил-винилзамещ. хинолины, изохинолины, пиперидины, пирролы, пирролидины, пирролоны. Можно стабилизировать соединения, в которых винильная группа связана с N-атомом кольца, напр., N-винилкарбазол и N-винилпирролоид. Указанный способ стабилизации применим к смесям органич. в-в, содержащим значительное кол-во винилпиридинов. Последние могут быть получены р-цией алкилпиридинов, содержащих  $\text{CH}_3$ -группу в положении 2 или 4, с альдегидами. При нагревании I, содержащего 0,3%  $\text{J}_2$ , до  $85^\circ$  в течение 24 час., П протекает на 1,56% на воздухе, на 1,29% в  $\text{N}_2$  и на 2,53% в  $\text{N}_2$ , если I содержит 5% воды. Без добавления  $\text{J}_2$  в тех же условиях П протекает на 23%. При  $\sim 24^\circ$  на воздухе в течение 1 недели П не наблюдалась, если к I было добавлено 0,001—0,01%  $\text{J}_2$ ; без добавления  $\text{J}_2$  за это время П проходила на 7,9%. I с примесью  $\text{J}_2$  стабилен до  $t$ -ры  $\sim 200^\circ$ . Указанный способ применим также для стабилизации гетероцикл. N-содержащих в-в, имеющих, кроме винильной группы, другие заместители, напр. галоген,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ . И. Шалавин

**61932 П.** Процесс производства меламина. Харман (Process for melamine production. Harman Robert A.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2763651, 18.09.56

Меламин (I) получают р-цией  $\text{CaCN}_2$  (II) с мочевиной (III), цианатом аммония, биуретом, циануровой к-той, амелидом и амелином при  $200$ — $350^\circ$  и давл. 35—175 атм в присутствии  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  по схеме:  $3\text{H}_2\text{NCONH}_2 + 3\text{CaCN}_2 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 2(\text{H}_2\text{NCN})_3 + 3\text{CaCO}_3$ . При р-ции II с III используют молярные соотношения III:II от 1—5 до 5:1. При использовании вместо III других в-в соотношение содержащегося в них кол-ва кислорода к кол-ву II должно быть таким же, как в случае применения III. В автоклаве загружают II, III,  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  в молярном соотношении 1:1:1:1, или 46 г (II + III +  $\text{CO}_2$ ) на 100 мл реакционной зоны. Автоклав нагревают до  $400^\circ$ , эту т-ру поддерживают 2 часа. Давление возрастает до 256 атм. Выход I 65%, фракция амелид — амелин 10—15%. При соотношении II:III: $\text{CO}_2$ : $\text{NH}_3$  = 2:1:1:1 выход I 61%, кол-во продуктов, растворимых в р-ре  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , очень мало. Процесс можно вести непрерывно. А. Слянкин

**61933 П.** Получение 2,4-диамино-6-хлор-симм-триазина. Гортон, Вильямс (Process for the production of 2,4-diamino-6-chloro-S-triazine. Gorton Bert S., Williams Byron L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2770622, 13.11.56

Реакцию между трихлор-симм-триазином (1 моль) и  $\text{NH}_3$  (4—5 молей) проводят при  $40$ — $50^\circ$  в водн. среде в присутствии небольших кол-в смачивающих в-в, которыми могут быть, напр., алкиларилсульфонаты, продукты конденсации окиси этилена с абиетиновой к-той, талловым маслом, алкилфенолами и алкилмеркаптанами. К 66 мл конц. водн. р-ра  $\text{NH}_3$  и 150 мл воды добавляют 0,05 мл продукта, полученного при конденсации 1 ч. таллового масла и  $\sim 2$  ч. окиси этилена. При постоянном перемешивании добавляют 37 г



трихлор-сим-триазины, т-ра смеси должна быть  $\leq 50^\circ$ . Затем смесь перемешивают  $\sim 4$  час. при  $45-50^\circ$ , охлаждают до  $\sim 20^\circ$ , осадок отфильтровывают, промывают водой и после сушки в течение 16 час. при  $105^\circ$  получают 27,8 г 2,4-диамино-6-хлор-сим-триазина (I) в виде белого порошка, нерастворимого в воде и NaOH, но растворимого в HCl; он не плавится ниже  $330^\circ$  и содержит 25,4% Cl. I является промежуточным для получения монофенилмеламина, т. пл.  $204-206^\circ$ . В. Шарф

61934 П. Продукты бромирования триазинов. Грудман, Крейтцбергер (Products. Grundmann Christoph J., Kreutzberger Alfred) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2777847, 15.01.57

Пербромиды замещ. и незамещ. триазинов получают бромированием 1,3,5-триазинов ф-лы  $RC=NC(R')=NC(R'')=N(R, R' \text{ и } R'' - \text{H или алкилы с 1-4 атомами C; R - может также быть } C_6H_5, C_6H_4Cl \text{ или толил})$  в инертном р-рителе при т-ре от  $-15^\circ$  до  $20^\circ$ . Продукты имеют низкие т-ры плавления, расщепляются атмосферной влагой, но устойчивы в сухом воздухе. Аналогично получают перхлориды триазинов, которые менее устойчивы, чем пербромиды. Р-р 2,6 г  $Br_2$  в 10 мл безводн.  $CCl_4$  прибавляют по каплям к охлаждаемому льдом р-ру 2 г 2-фенил-4,6-диметил-1,3,5-триазина в 20 мл абс.  $CCl_4$ . Массу охлаждают несколько дней. Осадок отфильтровывают, быстро промывают небольшим кол-вом  $CCl_4$  и сушат над  $P_2O_5$ . Получают пербромид ф-лы  $C_{11}H_{11}N_3Br_2$ ; выход 93,3%. Аналогично получают пербромид 2,4,6-триметил-1,3,5-триазина ф-лы  $C_8H_9N_3Br_2$  и пербромид 1,3,5-триазина ф-лы  $C_3H_3N_3Br_2$ , т. пл.  $70^\circ$  (после сублимации при  $40-50^\circ$  в атмосферном давлении). Указанным методом можно получить пербромиды 2-хлорфенил-4,6-дизтил-, 2-толил-4-метил-6-этил- и 2-фенил-4,6-дибутил-1,3,5-триазинов. Пербромиды триазинов можно применять как бромирующие агенты и для обработки воды. И. Шалавина

61935 П. Получение замещенных триазолов. Грудман, Крейтцбергер (Process for preparation of 3-substituted-1,2,4-triazoles. Grundmann Christoph J., Kreutzberger Alfred) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2763661, 18.09.56

Соединения общей ф-лы  $XC=NN=CHNH$  (I), где  $X - H, OH, SH$  или  $NH_2$ -группа, получают при  $100-200^\circ$  р-цией 1,3,5-триазина (II) с семикарбазидом, тиосемикарбазидом или (соответственно) аминогуанидином при молярном соотношении 1:3. Смесь 2,9 г II и 8 г семикарбазид помещают в масляную баню, нагревают до  $100^\circ$ . После бурной р-ции (выделение  $NH_3$ ) смесь нагревают 5 мин. при  $120^\circ$  и охлаждают. Реакционную массу экстрагируют спиртом. Экстракт обесцвечивают углем и упаривают. Получают 1,7 г (18,7%) неочищ. I ( $X - OH$ ), т. пл.  $234-235^\circ$  (из сп.). Смесь 3 г II и 10 г тиосемикарбазид помещают в баню, нагревают до  $190^\circ$ . По окончании р-ции смесь нагревают 30 мин. при  $190-195^\circ$ . Массу охлаждают, растворяют в воде, кипятят с углем и фильтруют. Фильтрат упаривают досуха. После высушивания на пористой пластинке получают 7,1 г (63,4%) I ( $X - SH$ ), т. пл.  $215-216^\circ$  (из воды). При действии  $H_2O_2$  получают дисульфид, т. пл.  $221-222^\circ$ . Смесь 6,5 г аминогуанидина [получен действием эквивалентного кол-ва  $Ba(OH)_2$  на водн. р-р сульфата аминогуанидина] и 2,4 г II помещают в нагреваемую до  $210^\circ$  баню. После окончания р-ции смесь нагревают еще 5 мин. при той же т-ре, охлаждают, экстрагируют абс. спиртом, обесцвечивают углем и упаривают. Получают 3,5 г (47,4%)

неочищ. I ( $X - NH_2$ ), т. пл.  $158-159^\circ$  (из этилацетата). Полученные соединения применяют для синтеза красителей и полимеров I ( $X - NH_2$ ) является регулятором роста растений. Л. Герман

61936 П. Получение гуанаминов. Шефер (Method of preparing guanamines. Schaefer Frederic C.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2777848, 15.01.57

Реакцией нитрилов ф-лы  $RR'CHCN$ , где R — H или алкил, R' — H или алкоксил (напр.,  $CH_3CN$ ,  $C_2H_5CN$ ,  $C_3H_7CN$ ,  $C_4H_9CN$ ,  $C_17H_{35}CN$ , этокси-, изопропокси-, трет-бутоксикацетонитрилы,  $\alpha$ -метокси-,  $\alpha$ -пропокси-,  $\alpha$ -трет-бутоксид- и  $\alpha$ -гексоксипропионитрилы,  $\alpha$ -этокси- и  $\alpha$ -изопропоксибутиронитрилы,  $\alpha$ -метокси- и  $\alpha$ -изобутоксикацетонитрилы,  $\alpha$ -этоксистереоанитрил), и дигуанидов ф-лы  $R''NHC(=NH)NHC(=NH)NHR'''$ , где R'' и R''' — H, алкил или арил (напр., метил-, изопропил-, бутил-, октил-, додецил-, октадецил-, фенил-, n-толил-, 1-нафтил-, 1,5-дизтил-, 1,5-дибутил-, 1,5-дигексил-, 1,5-дидецил-, 1-метил-5-изобутил-, 1-изопропил-5-гексил-, 1-этил-5-фенил-, 1,5-дифенил- и 1,5-ди-о-толилдигуаниды) при  $75-150^\circ$  в присутствии катализатора (NaOH, KOH, LiOH,  $CH_3OK$ ,  $C_2H_5ONa$ ,  $C_2H_5OCH_2CH_2ONa$ , дициандиамида Na и K), который берут в кол-ве 0,05—0,25 моля на 1 моль нитрила, получают гуанамины

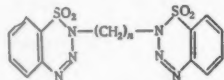
ф-лы  $RRCH=NC(NHR'')=NC(NHR''')=N$ . Р-рителями служат  $iso-C_4H_9OH$ , втор- и  $iso-C_5H_{11}OH$ ,  $n-C_6H_{13}OH$ ,  $CH_3OCH_2CH_2OH$ ,  $C_2H_5OCH_2CH_2OH$  и  $C_4H_9OCH_2CH_2OH$ . Смесь 35,4 г фенилдигуанида, 28,6 г  $\alpha$ -пропоксипропионитрила, 2 г 85%-ного KOH и 45 мл  $C_2H_5OCH_2CH_2OH$  кипятят 4 часа (максим. т-ра  $135^\circ$ ), охлаждают до  $20^\circ$  и выливают в 1 л воды. Водн. фазу отделяют от остатка, который кристаллизуют. Получают 23 г 2-амино-4-фениламино-6-( $\alpha$ -пропоксиэтил)-триазина, т. пл.  $100-102^\circ$ . Аналогично из дигуанида (I) и трет-бутоксикацетонитрила получают 2,4-диамино-6-трет-бутоксикацетонитрилизин, т. пл.  $235-240^\circ$ ; из I и  $\alpha$ -трет-бутоксипропионитрила — 2,4-диамино-6-( $\alpha$ -трет-бутоксизтил)-триазин, т. пл.  $181-182^\circ$  (из водн.  $CH_3OCH_2CH_2OH$ ); из фенилдигуанида и  $CH_3CN$  — 2-амино-4-метил-6-фениламинотриазин, т. пл.  $177-178,5^\circ$  (из  $C_2H_5OH$ ); из сульфата I и изопропоксиацетонитрила — 2,4-диамино-6-изопропоксиметилтриазин, т. пл.  $226-229^\circ$  (из воды); из хлоргидрата изопропил дигуанида и  $\alpha$ -трет-бутоксипропионитрил — 2-амино-4-( $\alpha$ -трет-бутоксизтил)-6-изопропиламинотриазин, т. пл.  $149-150^\circ$  (из 50%-ного  $CH_3OH$ ); из 1,5-ди-о-толилдигуанида и трет-бутоксикацетонитрила — 2-трет-бутоксизтил-4,6-бис-(о-толил-амино)-триазин, т. пл.  $157-157,5^\circ$  (из  $C_2H_5OH$ ). Конденсацией гуанаминов с HCHO или продуктом р-ции HCHO и мочевины в присутствии кислотных катализаторов получают смолы, используемые в произ-ве пластич. масс, пропиток для бумаги и древесины, покрытий и клеев (приведен пример). И. Шалавина

61937 П. Получение тиаоммелина. Уэлчер, Кайзер (Method of preparing thioammeline. Welcher Richard Parke, Kaiser Donald W.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2780623, 5.02.57

Приблизительно эквимольную смесь дициандиамида и  $NH_4SCN$  кипятят 6—7 час. в инертном органич. р-рителе [диоксан,  $CH_3CN$ , алифатич. кетоны, одноатомные спирты или моноэфир этиленгликоля, имеющие т. кип.  $50-250^\circ$  (предпочтительно  $100-200^\circ$ )]. 22 г дициандиамида, 21 г  $NH_4SCN$  и 100 г  $iso-C_4H_9COCH_3$  кипятят 6 час. при  $108-117^\circ$ . Продукт охлаждают и фильтруют, осадок промывают  $iso-C_4H_9COCH_3$  и высушивают. Получают 22 г неочищ. тиаоммелина, который после перекристаллизации из воды пригоден для синтеза замещ. меламинов. Приведены еще 3 примера с применением других р-рителей. О. Нефедов

61938 П. N,N'-Алкилен - бис-бензосульфотриазины. Салливан (N,N'-alkylenebisbenzosulfotriazines. Sullivan Frank A. V.) [American Cyanamid Co.] Пат. США 2744896, 8.05.56

Соединения общей ф-лы (I), где  $n$  — целое число, предпочтительно 1—4, получают диазотированием алкилен-бис-(2-аминобензолсульфамидов) с последую-



щим выделением I подщелачиванием реакционной массы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , промыванием осадка водой и высушиванием. 24 г хлоргидрата N,N'-этилен-бис-(2-аминобензолсульфамида) суспендируют в 150 г 6 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , охлаждают суспензию до 3°, прибавляют по каплям р-р 8,4 г  $\text{NaNO}_2$  в 50 мл воды, фильтруют, фильтрат подщелачивают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , отделяют выпавший N,N'-этилен-бис-бензосульфотриазин, промывают и перекристаллизовывают из диоксана; желтые кристаллы с т. пл. 150—152° (разл.). Аналогично получают N,N'-триметилен-бис-бензосульфотриазин, т. пл. 140—142° (разл.) и N,N'-тетраметилен-бис-бензосульфотриазин, т. пл. 128—130° (разл.). I можно применять в фармацевтич., анилино-красочной и резиновой пром-сти, а также в произ-ве пластик. масс в качестве порообразователей. Приведен пример, иллюстрирующий действие N,N'-этилен-бис-бензосульфотриазина в качестве порообразователя в резиновой смеси по сравнению с действием *n,n'*-окси-бис-(бензолсульфонилгидрида).

Я. Кантор  
61939 П. Получение морфолина из диэтанолamina. Лемле (Process of producing morpholine from diethanolamine. Laemmle George Joseph, Jr) [Jefferson Chemical Co., Inc.] Пат. США 2777846, 15.01.57

1 ч. диэтанолamina (I) обрабатывают при 150—250° (180—235°) и перемешивании 1—1,8 ч. (1,2—1,7 ч.) oleума (II), содержащего 10—60% (лучше 10%) свободного  $\text{SO}_3$ . Для снижения осмоления I последний и II раздельными потоками вводят в реакционную зону, в которой вследствие энергичного перемешивания и разбавления II водой, выделяющейся за счет образования морфолина (III), конц-ия в реакционной смеси собственно  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не превышает 90—100%. Процесс дегидратации I заканчивается за 0,1—2 часа, реакционную смесь нейтрализуют щелочью и выделяют из нее III перегонкой с паром. Возможно непрерывное проведение процесса. По сравнению с известными способами дегидратации I серной к-той, предлагаемый способ требует значительно меньшего времени и отличается менее коррозионной средой. В реактор с рубашкой и мешалкой, ежесекундно подают 19,1 кг I и 31,2 кг II. При 200—235° дегидратация завершается при среднем времени пребывания реакционной смеси в реакторе 0,5 часа. Реакционная смесь, состоящая из сульфата III и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , непрерывно выводится в нейтрализатор, в который одновременно подают 146 кг 30%-ного NaOH в 1 час, и далее поступает на непрерывно-действующую колонну для отгонки III с водяным паром. За час отгоняется 15,15 кг III вместе с 60,6 кг воды. Выход 95% (теор.). Приведено еще 3 примера получения III, отличающихся условиями опыта, выход 92,8—94,0%.

А. Артемьев  
61940 П. Получение N-замещенных амидов тиокислот или тиазолов. Шефер, Веглер (Verfahren zur Herstellung von am Stickstoffsubstituierten Thioäureamiden bzw. von Thiazolen. Schäfer Werner, Wegler Richard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 964142, 16.05.57

Смесь гетероциклич. соединения, содержащего активную  $\text{CH}_3$ -группу [ $\alpha$ -пиколин (I)  $\gamma$ -пиколин (II) или 2-метилбензотиазол (III)], элементарной S и соли первичного или вторичного амина (напр., соли с минер. к-тами) нагревают при 100—200° до прекращения выделения  $\text{H}_2\text{S}$ . При употреблении солей ароматич. аминов, напр.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  (IV), получают почти исключительно тиазолы. 186 г I, 192 г S и 134 г  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  нагревают 5 час. при 170° (бурное выделение  $\text{H}_2\text{S}$ ), охлаждают до 20°, дважды обрабатывают при встряхивании 15%-ной HCl и отфильтровывают S. Кислый р-р нейтрализуют NaOH и отделяют масло. Водн. слой экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ . Экстракт соединяют с маслом и сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После отгонки  $\text{CHCl}_3$  и I масло перегоняют в вакууме. Получают метиламид тиопикотиновой к-ты, выход 17%, считая на I, т. пл. 75—78° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично, из I, S и  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  получают диметиламид тиопикотиновой к-ты, выход 29% (считая на I), т. кип. 184—188°/15 мм; из II, S и  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  — метиламид тиюзоникотиновой к-ты, выход 15% (считая на II), т. кип. 160—164°/1,1 мм, т. пл. 94—97° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); из II, S и  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  — диметиламид тиюзоникотиновой к-ты, выход 29%, т. кип. 135—137°/0,8 мм, т. пл. 64—65°. 188 г IV, 200 г II и 140 г S нагревают 24 часа при 160°, охлаждают, добавляют NaOH до слабощел. р-ции и отгоняют с паром II и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Остаток дважды встряхивают с 3 н. NaOH. Нерастворимый осадок кристаллизуют из спирта (с углем). Получают 2-( $\gamma$ -пиридил)-бензотиазол, выход 27% (считая на II), т. пл. 122—125° (сп.). Из 149 г III, 129 г IV и 96 г S (200°, 36 час.) и перекристаллизации осадка, нерастворимого в щелочи, из диметилформамида с углем, получают д-бензотиазолил, выход 10% (считая на III), т. пл. 312°.

Я. Данюшевский

См. также: Этилен, пропилен, теломеризация 60854; метилпентадиен, синтез 60856, 60858; гексахлоретан, синтез 60862; *n*-гексилфторид, синтез 61037; 1,1,2,5,6,6-гексахлоргексаэтриен, синтез 62063, изопропиловый спирт, анализ 60886; виниловые эфиры, синтез 60870; ацетальдегид, определение 60710; моноперекиси ацеталей, синтез, применение 62074; акрилонитрил; анализ 60713; акриламид, синтез 60875; *l*-глутамин, синтез 62014; капролактан, производные 60881; кремнийорганич. соединения 61018—61024, гексахлорциклопентадиен, синтез 62064, гексахлорциклогексан, синтез 62061, циклогексаноксид, синтез 60895, анализ 60714; салициловая к-та, анализ 61964; ароматич. динитросоединения, анализ 60718; нитроацетофенон, анализ 60716; ароматич. сульфокислоты, анализ 60721; *n*-толуолсульфохлорид, синтез 60943, толуолтрисульфокислота, синтез 60837;  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталин, анализ 60723; гомологи пиридина, анализ 60727, 60728, метамин, синтез 60841, 60842.

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор Н. А. Медыжовская

61941. Современные достижения в области красителей и их применения. Добози (Progrès récents dans le domaine des colorants et leur application. Dobozy P. K.), Ind. text., 1957, № 849, 600—602 (франц.)

Зависимость между строением красителей и их свойствами: светостойкостью, разрушающим влиянием при действии света на окрашенные волокна и биологич. действием. Начало см. РЖХим, 1958, 58386.

В. Уфимцев



61942. О диазотировании 2-н-аминоариллидонов. Получение азокрасителей, содержащих инденовый цикл. Иванов Ч. П., Алексеев Б. В., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 2, 230—233

Диазотированием 2-н-аминофенил-3-этил-(I), 2-н-аминофенил-3-фенил-(II) или 2-н-аминофенил-3-(n-толил)-индона (III) и последующим сочетанием с β-нафтолом (IV), Р-солью (V) или Аш-кислотой (VI) получены моно- и дисазокрасители. Диазотирование I—III из-за их слабой основности и трудной растворимости их солей не удается в воде, лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Разработан метод диазотирования их нитрозилсерной к-той в присутствии пиридина. 0,310—0,414 г тонкоизмельченного  $\text{NaNO}_2$  растворяют в смеси 14 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 7 мл воды при 70°, охлаждают до 10° и при непрерывном размешивании при ≤ 10° приливают по каплям р-р 0,446 г II в 10 мл пиридина, размешивают 1 час, разбавляют 62 мл ледяной воды и прибавляют 2 г мочевины. К диализатору при ≤ 10° приливают р-р 0,227 г IV в 10 мл пиридина и подщелачивают разб. р-ром NaOH, через 1 час подкисляют разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и извлекают эфиром. Экстракт промывают 1%-ной HCl, затем разб. р-ром NaOH и после отгонки из нейтр. р-ра эфира выделяют 0,358 г красителя II → IV, выход 52,7%, т. пл. 197—199° (из сп.). Аналогично получены азокрасители. (указан состав красителей, выход в % и т-ра плавления в °C): I → IV, 48,4, 187,5—189 (из сп.); II → IV, 46, 226—228 (из сп.); I → V, 70, —; II → V, 80,2, —; III → V, 80,7, —; I (кисл.) → VI, 67,7, —; II (кисл.) → VI, 79,5, —; III (кисл.) → VI, 76,8, —; II (щел.) → VI, 84,9, —; VI → II → VI, 52,2, —. В. Уфимцев

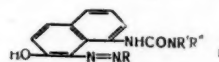
61943. Исследование красителей для ацетилцеллюлозы. Сообщение XII. β-Хлорэтиловые эфиры антрахинонкарбаминовой кислоты. Часть I. Найки, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 2, 84—88 (японск.)

Р-цией  $\text{ClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (I) с 1-аминоантрахинонами, замещ. в положении 2 на  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$  или Br, получают производные β-хлорэтилового эфира 1-антрахинонкарбаминовой к-ты, превращающиеся при обработке водн. р-ром КОН в соответствующие замещ. 1-(β-оксипетиламино)-антрахинона. Исследованы колорист. свойства полученных соединений по отношению к ацетатному шелку. Лучшие результаты дали: 1-(β-хлорэтоксикарбаниламино)-2-метоксипетиламин (II), 3-(2-метилантрахинонил-1)-оксазолидон-2 (III), 1-(β-оксипетиламино)-2-метилантрахинон (IV) и 1-(β-оксипетиламино)-2-бромантрахинон (V); II окрашивает в желтый, III — V в красный цвет. 50,3 г этиленхлоргидрина в 22,5 мл эфира при размешивании по каплям приливают в течение ~7 час. при т-ре от -3 до ~0° к р-ру 30,3 г диметиланилина в 50 мл эфира. Одновременно в течение 10—11 час. вводят  $\text{COCl}_2$  при т-ре < 20°, размешивают еще 3 часа и отделяют хлоридрат диметиланилина. Эфир. р-р промывают 3×100 мл 2%-ной HCl и перегонкой выделяют 75,1 г I, выход 84%, т. кип. 150—151°. 0,68 г I, 0,93 г 1-амино-2-метилантрахинона (т. пл. 201—202°) и 0,45 г безводн. соды в 25 мл толуола при размешивании кипятят 10 час., фильтруют горячим, фильтрат упаривают до ~10 мл и охлаждением выделяют 1,15 г 1-(β-хлорэтоксикарбаниламино)-2-метилантрахинона (VI), выход 85%, желтые иглы, т. пл. 173—174° (из сп.),  $\lambda_{\text{макс}}$  (в толуоле) 336 и 378 мμ. Аналогично из I и 1-амино-2-метоксипетиламина (т. пл. 218—220°) получают II, выход 89%, желтые иглы, т. пл. 193—194° (из толуола),  $\lambda_{\text{макс}}$  (в толуоле) 410 мμ; из I и 1-амино-2-бромантрахинона (т. пл. 180—181°) — 1-(β-хлорэтоксикарбаниламино)-2-бромантрахинон (VII), выход 68%, желтовато-оранжевые иглы, т. пл. 188—189° (из толуола),  $\lambda_{\text{макс}}$  (в толуоле)

342 и 370 мμ. 1,5 г тонкорастертого VI размешивают с 24,4 г 18%-ного водн. р-ра КОН 30 мин. при 97—99°, по охлаждении разбавляют водой и отфильтровывают 1,1 г III, выход 82%, светло-желтые пластинки, т. пл. 226—227° (из толуола),  $\lambda_{\text{макс}}$  в.сп. (520 мμ. Аналогично из II или VII получают, соответственно, 3-(2-метоксипетиламино)-1-оксазолидон-2 (VIII), выход 78%, светлые желтовато-коричневые пластинки, т. пл. 207—208° (из толуола), или 3-(2-бромантрахинонил-1)-оксазолидон-2 (IX), выход 77%, светлые желтовато-коричневые пластинки, т. пл. 284° (разл., из толуола). 1 г тонкорастертого VI и 45 г 20%-ного водн. р-ра КОН размешивают 4 часа при 107—109°, разбавляют водой и извлечением осадка 20 мл спирта выделяют 0,55 г IV, выход 67%, красновато-коричневые иглы, т. пл. 141—143° (из сп.),  $\lambda_{\text{макс}}$  (в сп.) 496 мμ. Аналогичным нагреванием III с р-ром КОН также получают IV, выход 71%; из II или VII с р-ром КОН получают 1-(β-оксипетиламино)-2-метоксипетиламин, выход 75%, фиолетово-коричневые иглы, т. пл. 226—227° (из толуола),  $\lambda_{\text{макс}}$  (в сп.) 520 мμ; из VII или IX с р-ром КОН — V, выход 65%, коричневые иглы, т. пл. 172—173,5° (из толуола),  $\lambda_{\text{макс}}$  (в сп.) 502 мμ. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 58391. С. Петрова

61944. О флуоресцентных красителях. Охаси, Никкакё гёшю, 1957, 10, № 7, 348—352 (японск.)  
Популярная статья. С. Петрова

61945 П. Азокрасители, их металлические комплексы и полупродукты для их получения. Жиру, Воде (Nouveaux colorants azoïques, complexes métallifères en dérivant et produits intermédiaires utilisables pour leur préparation. Jirou Marcel, Wodey Pierre) [Compagnie française des matières colorantes]. Франц. пат. 1110460, 13.02.56  
Моноазокрасители общей ф-лы (I): (R — остаток



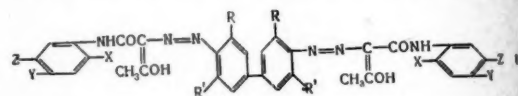
диазотируемого амина, обладающего в орто-положении к аминогруппе группировкой, способной образовывать металлосодержащие комплексы, но не содержащего карбоксильных и сульфогрупп, кроме карбоксильных групп в орто-положении к аминогруппе; R' и R'' — одинаковые или различные H, алкил, циклоалкил, арил, которые могут содержать заместители, не способствующие растворению в воде) и их металлосодержащие комплексы получают диазотированием амина общей ф-лы  $\text{RNH}_2$  и сочетанием с соответствующим производным 1-ацетиламино-7-нафтола [в частности с 1-уреидо-7-нафтолом (II)] и последующим превращением полученных красителей в металлосодержащие комплексы. К р-ру 195,5 ч. хлоридрата 1-амино-7-нафтола (III) в 1500 ч. воды приливают по каплям при 20° и хорошо размешивании р-р 81 ч.  $\text{KCNO}$  в 200 ч. воды, тотчас образующийся осадок размешивают в течение 3 час., суспензию слабо подкисляют несколькими каплями конц. HCl до слабокислой р-ции на конго и размешивают еще 2 часа, подкисляют HCl до сильнокислой р-ции для растворения непрореагировавшего III, фильтруют, промывают водой и сушат при 60°, получают II, т. пл. 230° (из сп.). Аналогично из 159 ч. III в 1000 ч. ацетона и 71 ч.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CNO}$  получают N-этил-N'-(7-окси-1-нафтил)-мочевину (IV), т. пл. 186—187° (из разб. сп.); из 159 ч. III и 119 ч. фенилизотионата — N-фенил-N'-(7-окси-1-нафтил)-мочевину, т. пл. 206—207°. 23,9 ч. хлоридрата 4-(N-метилсульфамидо)-2-аминофенола (V) растворяют в 100 ч. воды, прибавляют 5,8 ч. HCl

19° Вё, охлаждают льдом до 0° и диазотируют, прибавляя р-р 6,9 ч.  $\text{NaNO}_2$  в 8 ч. воды, после нейтр-ции 10%-ным р-ром соды вливают в течение часа в ванну с азосоставляющей, приготовленную растворением 21,2 ч. II в 150 ч. воды в присутствии 15,8 ч.  $\text{NaOH}$  35° Вё, размешивают ~ 16 час., по окончании сочетания, отфильтровывают и сушат. К 100 ч.  $\text{HCONH}_2$  прибавляют р-р 8,4 ч. воздушносухого  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в 6 ч. воды и 7,9 ч. 100%-ной  $\text{HCOOH}$ , нагревают 1 час при 110°, прибавляют 42,4 ч. вышеуказанного красителя, выдерживают 8 час. при 110° и выливают в 500 ч. холодной воды, на другой день нагревают до 80° и выделяют краситель, который диспергируют с прибавлением диспергатора; после сушки получают краситель, окрашивающий в нейтр. ванне шерсть, шелк, кожу, животные волокна, суперполиамиды и суперполиуретаны в серые цвета с очень хорошими прочностями. Аналогичным образом, заменяя V на 5-сульфамидола-4-хлор-2-аминофенол (VI) получают Cr-комплекс красителя, окрашивающего в синева-серый цвет, а из 4-сульфамидо-6-нитро-2-аминофенола (VII) — Cr-комплекс, окрашивающий в зеленовато-серый, из 6-сульфамидо-4-нитро-2-аминофенола (VIII) — в синева-зеленый. 42,4 ч. красителя из V → II, растворяют в 1000 ч. воды при 80°, прибавляют 18,7 ч.  $\text{NaOH}$  35° Вё, затем р-р 15,1 ч. кристаллич.  $\text{CoSO}_4$  в 125 ч. воды, подерживают т-ру 80° в течение 1 часа, нейтрализуют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до слабощел. р-ции по желтой бета-бумажке, высаливают и отфильтровывают Co-комплекс, окрашивающий шерсть, шелк, кожу, животные волокна, суперполиамиды и суперполиуретаны в цвет синева-серый бордо. Аналогично получают следующие Co-комплексы красителей (приведен состав красителя и цвет выкраски): 5-сульфамидо-2-аминофенол → II, синева-фиолетовый; VI → II, синева-серый; V → IV, красновато-синий; 4-сульфамидо-6-нитро-2-аминофенол (VII) → II, красновато-серый; 6-сульфамидо-4-нитро-2-аминофенол (VIII) → II, нейтр. серый. Смесь 21,2 ч. красителя V → II и 21,6 ч. красителя 4-сульфамидо-2-аминофенол (IX) → ацетоацетил-о-хлоранилин (X) растворяют в 1200 ч. воды при 70°, прибавляют 18,7 ч. р-ра  $\text{NaOH}$  35° Вё и р-р 15,1 ч. кристаллич.  $\text{CoSO}_4$  в 125 ч. воды; 1 час нагревают при 70°, нейтрализуют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до нейтр. р-ции по желтой дельта-бумажке и отфильтровывают при 55° краситель, окрашивающий в нейтр. ванне шерсть, шелк, животные волокна, кожу, суперполиамиды и суперполиуретаны в желтовато-коричневый цвет с превосходными прочностями. Аналогично получают следующие Co-комплексы из смеси двух красителей (приведены составы исходных красителей и цвет выкраски): IX → II и IX → ацетоацетанилид (XI); IX → II и IX → X; V → II и IX → X, желтовато-коричневые; IX → II → II IX → 1-(4'-хлорфенил)-3-метилпиразолон-5 (XII); V → II и IX → XII коричневые; VII → II и IX → X, желтоватый хаки; VIII → II и IX → X, зеленоватый хаки; VI → II и IX → XI, VI → II и IX → X, зеленые; IX → II и 5-нитро-2-аминофенол (XIII) → 1-фенил-3-метилпиразолон-5; V → II и XIII → XII; V → II и IX → β-нафтол, бордо; VI → IV и IX → X, зеленый. О. Славина

**61946 П.** Дисазокрасители, их получение и применение (Nouveaux colorants disazoéques, leur préparation et leur emploi) [Ciba (Soc. An.)]. Франц. пат. 1108603, 16.01.56

Дисазокрасители, не содержащие способствующих растворению в воде групп, общей ф-лы (I): ( $\text{R} - \text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$  или предпочтительно Cl;  $\text{R}' - \text{H}$  или Cl; X — галоид, напр., Cl, или низший алкоксил; Y — галоид, напр., Cl, или ациламиногруппа, где ацил — низший ацил; Z — низший алкоксил), получают двухсторонним сочетанием в слабокислой среде в присутствии смачивателя или диспергатора бисдизазосоединения из

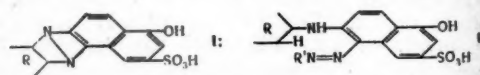
бензидина, о-толидина (II) или 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенила (III), 3,3'-дихлор-5,5'-диметил-4,4'-диаминодифенила (IV) или 3,3',5,5'-тетрахлор-4,4'-диаминодифенила (V) с подходящими азосоставляющими, напр., 1-ацетоацетиламино-2,5-диметокси-4-хлорбензолом (VI) или 1-ацетоацетиламино-2-хлор-4-ацетиламино-5-анизолом (VII). 25,3 ч. III тщательно затирают в пасту со 100 ч. воды и 50 объемн. ч. 30%-ной  $\text{HCl}$ , прибавляют лед и быстро вводят под поверхность жидкости 50 объемн. ч. 4 н.  $\text{NaNO}_2$  при  $\leq +5^\circ$ , бисдизазосоединения отфильтровывают от примесей и при размешивании приливают к уксуснокислой суспензии 55,7 ч. VI при 40—45° и pH 5—5,5 (лучше в присутствии диспергатора, напр., ализаринового масла или олеилэтиленгликолевого эфира); по окончании сочетания пигмент отфильтровывают и промывают горячей водой. Полученный пигмент окрашивает пластические массы, напр., поливинилхлорид, в цвета от желтых до красных с различными прочностями; он пригоден также для пигментной печати, для окраски лаков, литографских красок и для крашения синтетич. волокон в массе. При замене III на 24,44 ч. дианизидина (VIII) получают яркий оранжевый пигмент. Аналогично получают близкие по свойствам пигменты (указан при пигмента) из 25,3 ч. III и 61,2 ч. VII, оранжевый, из 21,2 ч. II или 24,4 ч. VIII и 61,2 ч. VII, красновато-оранжевые; из 21,2 ч. II и 60,3 ч. 1-ацетоацетиламино-2,5-диметокси-4-ацетиламинобензола (IX), оранжевый;



из 25,3 ч. III и 60,3 ч. IX, желтый; из 25,3 ч. III и 56,6 ч. 1-ацетоацетиламино-2,4-дихлор-5-анизола (X), красновато-желтый; из 28,1 ч. 3,3'-диметил-5,5'-дихлор-4,4'-диаминодифенила — 55,7 ч. VI, насыщенный желтый; из 32,2 ч. V и 55,7 ч. VI, желтый. Из смеси 276 ч. диазоиносоединения из III и метилтаурина, 300 ч. VII, 10 ч. бутилнафталинсульфоната Na и 414 ч. NaCl или мочевины готовят печатную краску по следующему рецепту: 50 ч. указанной смеси, 30 ч. ализаринового масла, 290 ч. воды, 30 ч. 30%-ного р-ра  $\text{NaOH}$  и 600 ч. нейтр. крахмально-трагантовой загустки; прибавляют как обычно на печатной машине или с помощью сетчатых шаблонов на ткань из природной или регенерированной целлюлозы, сушат, запаривают 5 мин. в кислой среде, напр., в присутствии  $\text{HCOOH}$  и мылуют при кипячении; получают золотисто-оранжевую печать с хорошими прочностями. Смешивают 65 ч. поливинилхлорида, 35 ч. диоктилфталата и 0,5 ч. красителя из 25,3 ч. III и 56,6 ч. X, смесь перемешивают 3 мин. при 140—145° между двумя цилиндрами каландра; получают лист, окрашенный в желтый цвет с очень хорошей светопрочностью и хорошей прочностью к миграции. О. Славина

**61947 П.** Способ получения медьсодержащих дисазокрасителей. Изелин, Верли (Verfahren zur Herstellung kupferhaltiger Disazofarbstoffe. Iseli Ernst, Wehrli Walter) [Sandoz A.-G.]. Пат. ФРГ 948181, 30.08.56

Cu-содержащие дисазокрасители, содержащие анновое кольцо, получают сочетанием в любой послед-



вательности 1 моля бисдизазированного 3,3'-диаминокси-4,4'-диаминодифенила с 1 молем азина общей ф-лы (I) ( $\text{R} - \text{арил}$ ) и с 1 молем азосоставляющей п-

разоно обрабатывать можно п-ф-лы (II) нафталин для об-лыми реагентотрупах глатко п-Си-тетра NH<sub>2</sub> или плаве из карбонов красител неперов с очен-их свете несмина 27,2 ч. 4-руют и феназин ченное и отфи при 0°—5-пиразо и 100 ч. 2-го соч-вают в нием 20 жащето ляют и хлопков в нейтр. стирке я-тают в-теля, по-2-фенил-среде; п-отфильт-42,8 ч. основан-деляют в кон-тем выл-со щел. реагенто Си-компл-но полу-фенило-вая и п-Си-компл-нафтоф-тил-5-п-3'-хлор-тил-3-м-5-окси-4-лота, 1-диокси-2-лота, серый; кислота фокисл-сульфон-сине-сер-кислота карбоно-61948 П-проме (Verf- Zwisc-

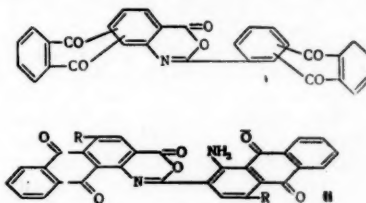


разолонового ряда, после чего полученный краситель обрабатывают  $\text{Cu}$ -отдающим реагентом. Вместо азина можно применять 1 моль моноазосоединения общей ф-лы (II) ( $R$  — арил;  $R'$  — остаток бензольного или нафталинового ряда), причем по окончании сочетания с обоими компонентами полученный дисазокраситель для образования азинового кольца обрабатывают кислотными реагентами, а затем обрабатывают  $\text{Cu}$ -отдающим реагентом. При обработке последним 3,3'-диалкоксигруппы расщепляются, причем эта реакция особенно гладко проходит при  $\sim 100^\circ$  в водн. р-ре в присутствии  $\text{Cu}$ -тетраминкомплексного соединения (из  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NH}_3$  или с добавлением органич. оснований) или в плаве из  $\text{CuSO}_4$  и щел. соли низшей алифатич. монокарбоновой к-ты. Получаемые  $\text{Cu}$ -комплексы дисазокрасителей окрашивают хлопковые и волокна из регенерированной целлюлозы в темно-синие до серых тона с очень хорошими прочностями к свету, стирке и поту; их светосточность не понижается при применении несмываемой отделки. 24,4 ч. диазизидина (III) (или 27,2 ч. 4,4'-диамино-3,3'-диэтоксидифенила) бисдиазотируют и сочетают при  $0^\circ$  с 32,6 ч. 5-окси-1,2:1',2'-нафтофеназин-7-сульфокислоты (IV) в содовой среде; полученное промежуточное соединение высаливают  $\text{NaCl}$  и отфильтровывают, а затем в форме пасты вносят при  $0^\circ$ — $10^\circ$  в р-р 42,8 ч.  $\text{Na}$ -соли 1-(нафтил-2')-3-метил-5-пиразолон-6',8'-дисульфокислоты (V) в 200 ч. воды и 400 ч. смеси пиридиновых оснований. По окончании 2-го сочетания выделяют дисазокраситель, размешивают в 1800 ч. воды и кипятят 6—12 час. с прибавлением 20 ч. соды и 500 ч. аммиачного р-ра  $\text{CuO}$ , содержащего 50 ч.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 85 ч. конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , выделяют и отфильтровывают  $\text{Cu}$ -комплекс, окрашивающий хлопковые и волокна из регенерированной целлюлозы в нейтр. серый цвет с хорошими прочностями к свету, стирке и поту. 24,4 ч. III бисдиазотируют и при  $0^\circ$  сочетают в содовой среде с 54,3 ч.  $\text{Na}$ -соли моноазокрасителя, полученного сочетанием сульфаниловой к-ты с 2-фениламино-5-нафтол-7-сульфокислотой в кислой среде; промежуточное соединение высаливают  $\text{NaCl}$  и отфильтровывают, а затем в форме пасты вносят в р-р 42,8 ч. V в 200 ч. воды и 400 ч. смеси пиридиновых оснований. По окончании 2-го сочетания продукт выделяют и для образования азинового кольца вносят в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и размешивают 6—12 час. при  $20^\circ$ , а затем выливают в лед. воду и выделяют соль красителя с щел. металлом, которую нагревают с  $\text{Cu}$ -отдающим реагентом до отщепления метоксигрупп, получают  $\text{Cu}$ -комплекс, идентичный вышеуказанному. Аналогично получают из III или 3,3'-диалкокси-4,4'-диаминодифенилов следующие  $\text{Cu}$ -комплексы (приведены азинная и пиразолоновая азосоставляющие и цвет окраски  $\text{Cu}$ -комплексом на хлопковых волокнах): 5-окси-1,2:1',2'-нафтофеназин-4',7-дисульфокислота (IV), 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-3'-сульфокислота, сине-серый; 5-окси-3'-хлор-1,2:1',2'-нафтофеназин-7-сульфокислота, 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-2',5'-дисульфокислота, серый; 5-окси-4'-карбоксит-1,2:1',2'-нафтофеназин-7-сульфокислота, 1-фенил-3-метил-5-пиразолон, сине-серый; 5,4'-диокси-5'-карбоксит-1,2:1',2'-нафтофеназин-7-сульфокислота, 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-4'-сульфокислота, серый; 5-окси-4'-хлор-1,2:1',2'-нафтофеназин-7-сульфокислота, 1-(нафтил-2')-3-метил-5-пиразолон-5',7-дисульфокислота, серый; 5-окси-1,2:1',2'-нафтофеназин-3',7-дисульфокислота, амид 1-(3'-сульфаминилфенил)-5-пиразолон-3-карбоновой к-ты, сине-серый.

В. Уфимцев  
61948 П. Способ получения кубовых красителей и промежуточных продуктов для них. Фильсмейер (Verfahren zur Herstellung von küpfenfarbstoffen und Zwischenprodukten für Küpfenfarbstoffe. Vilsmeier

Anton) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 938434, 2.02.56

Кубовые красители и промежуточные продукты для них получают р-цией метоксазонов общей ф-лы (I),

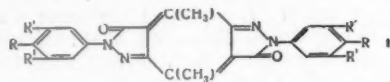


в особенности содержащих в орто-положении к кубую-шемуся положению антрахинонового ядра заместители: галогид, нитро- или аминогруппу, при нагревании с водн. р-рами  $\text{NH}_3$  или первичных аминов (в случае надобности под давлением) или р-цией метоксазонов с  $\text{NH}_3$  или первичными аминами в присутствии щел. средств в индифферентном р-рителе или без него. 100 ч. метоксазона ф-лы (II) ( $R = \text{H}$ ) нагревают в автоклаве при размешивании 5 час. при  $130^\circ$  с 1000 ч. 25%-ного водн.  $\text{NH}_3$ , по охлаждении выделяют краситель, окрашивающий хлопковые волокна из фиолетово-красного куба в коричневатый красно-фиолетовый цвет с очень хорошими прочностями (в дальнейшем при характеристике красителей в скобках указаны цвета куба и выкраски на хлопковых волокнах). 15 ч. метоксазона ф-лы II ( $R = \text{NO}_2$ ) нагревают в автоклаве 5 час. при  $180^\circ$  с 500 ч. 25%-ного водн.  $\text{NH}_3$ , получают краситель (фиолетово-черный, интенсивный серовато-фиолетовый). 10 ч. метоксазона, полученного по франц. пат. 847152 из 2-аминоантрахинон-3-карбоновой к-ты (III), нагревают 2 часа при  $180^\circ$  с 500 ч. 25%-ного водн.  $\text{NH}_3$ , получают краситель (оливково-желтый, желтый). 50 ч. II ( $R = \text{H}$ ) нагревают 5 час. при  $130$ — $135^\circ$  с 500 ч. 25%-ного водн.  $\text{NH}_2\text{CH}_3$ , получают краситель (желто-коричневый, прочный фиолетово-красный). Смесь 5 ч. II ( $R = \text{H}$ ), 50 ч. циклотексилamina и 5 ч. соды нагревают при  $135^\circ$ , пока проба при растворении в 90%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и прибавлении параформальдегида не будет показывать чистой фиолетовой окраски р-ра; разбавлением  $\text{CH}_3\text{OH}$  выделяют краситель (желто-коричневый, прочный бордо). 10 ч. II ( $R = \text{H}$ ), 100 ч. анилина и 10 ч. соды нагревают до  $180^\circ$ , прибавляют 5 ч.  $\text{CH}_3\text{ONa}$  и размешивают при  $180^\circ$ , пока проба при растворении в 90%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не будет показывать оливковой, а по прибавлении параформальдегида чистой фиолетовой окраски; разбавлением  $\text{CH}_3\text{OH}$  выделяют и очищают переосаждением из конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  краситель (коричнево-оранжевый, синеватый бордо). 50 ч. метоксазона [полученного р-цией хлорангидрида 2-хлорантрахинон-3-карбоновой к-ты с 1-аминоантрахинон-2-карбоновой к-той (IV)] нагревают 5 час. при  $140^\circ$  с 500 ч. 25%-ного водн.  $\text{NH}_3$ , по охлаждении выделяют и очищают переосаждением из конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  краситель (коричневый, оранжево-коричневый). Аналогично обработкой метоксазона (полученного из хлорангидрида 1-хлорантрахинон-2-карбоновой к-ты и III) 25%-ным водн.  $\text{NH}_3$  при  $140$ — $180^\circ$  и кристаллизацией из трихлорбензола выделяют краситель (оливково-коричневый, коричнево-фиолетовый). 15 ч. метоксазона [полученного из хлорангидрида антрахинон-2-карбоновой к-ты (V) и IV] нагревают 5 час. при  $135$ — $140^\circ$  с 300 ч. 25%-ного водн.  $\text{NH}_3$ , по охлаждении выделяют и очищают переосаждением из конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  краситель (красно-коричневый, коричнево-желтый). Смесь 15 ч. метоксазона (из IV и V) с 300 ч. 36%-ного водн.  $\text{NH}_2\text{CH}_3$  нагревают в автоклаве 5 час. при  $135$ — $140^\circ$ , по охлаждении выделяют и кри-

сталлизируют из  $C_6H_5NO_2$  краситель (коричневый, зеленовато-желтый). В смесь 5 ч. метоксазона (полученного нагреванием хлорангидрида 1-нитроантрахинон-2-карбоновой к-ты с III в  $C_6H_5NO_2$  при  $\sim 200^\circ$ ), 10 ч. соды и 100 ч.  $C_6H_5NO_2$  при размешивании пропускают при  $200^\circ$   $NH_3$ -газ до окончания замены нитрогруппы на аминогруппу и атома O метоксазонового кольца на иминогруппу, по охлаждению выделяют краситель и очищают растворением в конц.  $H_2SO_4$  и дробным осаждением примесей при осторожном прибавлении воды (оливково-коричневый, фиолетово-коричневый). Смесь 5 ч. метоксазона (из V и III), 30 ч. додециламина и 5 ч. соды нагревают при  $200-210^\circ$  до исчезновения метоксазона и разбавлением  $CH_3OH$  выделяют краситель (коричневый, бледно-желтый). К смеси 135 ч. IV, 1150 ч.  $C_6H_5NO_2$  и 13 ч. безводн.  $FeCl_3$  при  $20^\circ$  при размешивании приливают 95 ч.  $SOCl_2$ , нагревают медленно до  $80-90^\circ$ , а затем при  $80-90^\circ$  до исчезновения IV в реакционной массе, отфильтровывают горячим и промывают теплым  $C_6H_5NO_2$  и  $C_6H_6$ , получают II ( $R-H$ ). Аналогично из 1-амино-4-нитроантрахинон-2-карбоновой к-ты получают II ( $R-NO_2$ ). В. Уфимцев

61949 П. Тетрагидробензо-(1,2,4,5)-дипиразолы, способ их получения и окрашенные ими материалы. Вильямс (Tetrahydrobenzo[1.2.4.5]dipyrrole coloring materials and method of manufacture. Williams John) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739453, 20.03.56

Патентуемые тетрагидробензо-(1,2,4,5)-дипиразолы общей ф-лы (I) (1a  $R=R'=H$ ; 1b  $R-NO_2$ ,  $R'-H$ ;



1в  $R-H$ ,  $R'-COOH$ ; 1г  $R-SO_2NH_2$ ,  $R'-H$ ) получают кипячением 1-фенил-3-ацетилпиразолона-5 с  $CH_3CO-NH_2$  в лед.  $CH_3COOH$  или диазотированием 5-аминодиметилсульфата (II), последующим сочетанием с этиловым эфиром  $\beta,\beta$ -диацетилпропионовой к-ты (III), нагреванием полученного азокрасителя с р-ром соды. Подкислением реакционной смеси выделяют осадок, который кипятят с лед.  $CH_3COOH$ . 13,6 г 1-фенил-3-ацетилпиразолона-5 (т. пл.  $140-141^\circ$ ; получен по англ. пат. 585780) и 2 г  $CH_3CONH_2$  кипятят 5 час. в 300 мл лед.  $CH_3COOH$ , по охлаждению выливают в 300 мл холодной воды и отфильтровывают 9,4 г 4,8-диметил-3,7-диоксо-2,6-бис-(4'-нитрофенил)-2,3,6,7-тетрагидробензо-(1,2,4,5)-дипиразола (1a), т. пл.  $302-304^\circ$ . 2 г 1-(n-нитрофенил)-3-ацетилпиразолона-5 и 0,2 г  $CH_3CONH_2$  кипятят 10 час. в 100 мл лед.  $CH_3COOH$  и выделяют 1 г 4,8-диметил-3,7-диоксо-2,6-бис-(4'-нитрофенил)-2,3,6,7-тетрагидробензо-(1,2,4,5)-дипиразола (1b), т. пл.  $> 400^\circ$ . Аналогично из n-аминобензолсульфамида получают 4,8-диметил-3,7-диоксо-2,6-бис-(4'-сульфамилфенил)-2,3,6,7-тетрагидробензо-(1,2,4,5)-дипиразол (1г), т. пл.  $> 400^\circ$ . Диазораствор из 0,1 моля n-нитроантрахилина прибавляют к р-ру 0,1 моля III в 200 мл ацетона, смесь подщелачивают прибавлением Na-ацетата; полученный осадок нагревают 1 час при  $95^\circ$  с 200 мл 10%-ного р-ра соды и подкислением выделяют 4,5 г 1-(n-нитрофенил)-3-ацетилпиразолона-5, т. пл.  $165^\circ$  (из водн. сп.). Получаемые розово-красные до фиолетовых красители пригодны для окра-

ски пластич. масс в расплавленном виде, в качестве пигментов, для приготовления полиграфич. красок и других целей.

В. Уфимцев  
61950 П. Способ получения новых водорастворимых производных имидазолов. Гренакер, Аккерманн (Verfahren zur Herstellung von neuen wasserlöslichen Derivaten von Imidazolen. Gränacher Charles Ackermann Franz) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 939505, 23.02.56

На имидазолы общей ф-лы  $RN-A-N=CR'$  и  $RN-A-N=C-R''-C=N-A-NR$  [ $A$  — незамещ. или замещ. ароматич. ядро, связанное 2 смежными C-атомами с обоими N-атомами имидазольного кольца;  $R-H$ , алкил или арилалкил;  $R'$  — радикал, в том числе ароматический или гетероциклический, содержащий  $\geq 4$  непрерывных сопряженных двойных связей, начиная с C-атома радикала  $R'$ , непосредственно связанного с  $\mu$ -C-атомом имидазольного кольца;  $R''$  — 2-валентный алифатич., ароматич. или гетероциклич. радикал, содержащий 1 или несколько двойных связей, образующих с двойной связью группы  $-N=C<$  имидазольного кольца непрерывный ряд сопряженных двойных связей, в частности соединение  $RN-A-N=C-CH=CH-C=N-A-NR$ ] действуют реагентами, способ-

ными вводить в указанные имидазолы стойкие к гидролизу группы, сообщающие имидазолу водорастворимость, но не сообщающие окраски, в частности сульфогруппы, четвертичные  $NH_4$ -группы или остатки полигликолевых эфиров. Указанные водорастворимые имидазолы можно получать также известными методами из соединений, из которых по меньшей мере одно содержит вышеуказанную сообщающую водорастворимость группу, напр. конденсацию 2-метилбензимидазола с бензальдегид-2,4-дисульфокислотой, 15 ч. 6-амино-2-(3'-анизоиламиноэтирил)-бензимидазола растворяют в 150 ч. 100%-ной  $H_2SO_4$ , при  $0-5^\circ$  добавляют по каплям 30 ч. 24%-ного олеума, перемешивают при  $5-10^\circ$  до получения пробы, образующей прозрачный р-р с водн. р-ром соды, и выливают в воду со льдом. Часть продукта выпадает, а остальную часть высаливают, напр.  $NaCl$ . Отфильтрованный и промытый р-ром  $NaCl$  осадок обрабатывают водой, нейтрализуют водн. р-ром соды, выпаривают досуха и получают растворимый в холодной воде светлоокрашенный порошок, который очищают от солей экстрагированием  $CH_3OH$ ; сильноразб. р-р его флуоресцирует в УФ-свете интенсивным голубым. 12,5 ч. 6-амино-2-(3'-аминоэтирил)-бензимидазола (из 6-нитро-2-метилбензимидазола и 3-нитробензальдегида с последующим восстановлением) смешивают при  $60^\circ$  со 100 ч.  $C_6H_5N$ , добавляют по каплям 20 ч. анизоилхлорида, позволяя смеси прогреться до т-ры кипения  $C_6H_5N$ , слабо кипятят 3 часа, по охлаждению добавляют 100 ч. воды, выдерживают 3 часа при  $90^\circ$  и по охлаждению отфильтровывают 6-амино-2-(3'-анизоиламиноэтирил)-бензимидазол, промывают водн.  $C_6H_5N$  и сушат. Описано также сульфирование:  $\alpha,\beta$ -ди-(бензимидазил-2)-,  $\alpha,\beta$ -ди-(N-бензилбензимидазил-2)-,  $\alpha,\beta$ -ди-(изо-пропилбензимидазил-2) и  $\alpha,\beta$ -ди-(6-хлорбензимидазил-2)-этилена; дибензимидазила-2,2'; 1,2-, 1,3- и 1,4-ди-(бензимидазил-2)-, 1,4-ди-(6-метоксибензимидазил-2)-, и 1,4-ди-(6-хлорбензимидазил-2)-бензола; 1,4-ди-(бензимидазил-2)-хлорбензола; 2,5-ди-(бензимидазил-2)-фурана; 2-стирил- и 6-амино-2-стирилбензимидазолов, разб. водн. р-ры Na-сульфосоей которых флуоресцируют в дневном или УФ-свете фиолетовым или сине-фиолетовым цветом. Водорастворимые производные имидазолов вышеуказанных ф-л можно также получать известными методами из соединений, из которых по меньшей мере одно



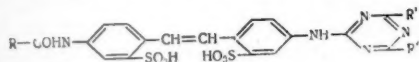
содержит вышеуказанную сообщаемую водорастворимость группу, напр. нагреванием 6,6 ч. 2-метилбензимидазола, 16 ч. Na-соли бензальдегид-2,4-дисульфокислоты и 0,1 ч.  $H_3BO_3$  в виде тесной смеси при 180—185° или в виде водн. р-ра при 140—180° под давлением. Благодаря тому, что указанные производные имидазола обладают синей и фиолетовой флуоресценцией и сродством к целлюлозным и N-содержащим волокнам, водн. р-ры их сообщают неокрашенным (в особенности желтоватым) бумаге, хлопчатобумажным и льняным волокнам, регенерированной целлюлозе, в том числе штапельным волокнам, шерсти, шелку и синтетич. полиамидным волокнам, повышенную белизну, а окрашенным волокнам — повышенную чистоту окраски.

Я. Кантор  
61951 П. Способы получения винилсульфоновых красителей (Verfahren zur Herstellung eines Vinylsulfonfarbstoffes) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormalig Meister Lucius & Brünning]. Швейц. пат. 302016, 302017, 302018 и 302019, 1.12.54

Доп. к швейц. пат. 296001 (РЖХим, 1956, 7897). Патентуются винилсульфоновые красители, окрашивающие шерсть в прочные цвета (указаны диазо- и азосодержащая красители и цвет получаемой окраски): 1-аминофенил-4-винилсульфон → 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота, сине-черный; 1-амино-2-метоксифенил-5-винилсульфон → салициловая к-та (краситель переводят в K-соль); хромированная шерсть, желтый; 1-аминофенил-3-( $\alpha$ -бромвинилсульфон) → 1-(2'-хлор-5'-сульфохлорфенил)-3-метилпиразолол-5, желтый; (2'-метокси-5'-винилсульфонил)-фениламид 1-амино-4-метилбензол-3-сульфокислоты → 1-(6'-хлор-2'-метил-4'-сульфохлорфенил)-3-метилпиразолол-5, желтый.

М. Альбам  
61952 П. Способ получения производных 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты (Fremgangsmåde til fremstilling af derivater af 4,4'-diaminostilbendisulfonsyre-(2,2')). [Ciba Soc. An.]. Датск. пат. 80744, 26.03.56

Производные 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты общей ф-лы (I) (R — замещ. или незамещ. ароматич. или гетероциклич. остаток; R' — аминогруппа или остаток первичного или вторичного амина; R'' — Cl или ароматич. остаток, связанный с триазинным кольцом через атом O, или алифатич., ароматич. или гетероциклич. остаток, связанный через атом S, или такой же как и R'; за исключением случаев, когда R — арил, R'' — Cl и R' — остаток ароматич. амина) или их соли получают ацилированием 1 моля 4-амино-4'-нитростильбен-2,2'-дисульфокислоты (II) или ее растворимой в воде соли обработкой замещ. или незамещ.

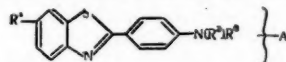


ароматич. или гетероциклич. карбоновой к-той, ее ангидридом или хлорангидридом и последующим восстановлением нитрогруппы продукта конденсации (ПК) до аминогруппы и дальнейшей р-цией в любой последовательности 1 моля хлористого цианура (III) с а) 1 молем вышеуказанного аминосоединения, и б) 1—2 молями  $NH_3$  или 1—2 молями первичного или вторичного амина; или 1 молем ароматич. окисоединения и 1 молем  $NH_3$  или 1 молем первичного или вторичного амина; или 1 молем алифатич., ароматич. или гетероциклич. меркаптосоединения и 1 молем  $NH_3$  или 1 молем первичного или вторичного амина. Указанные окси- или меркаптосоединения применяют в форме солей с щел. металлами. В частности, патентуется применение ароматич. карбоновой к-ты общей ф-лы (R''') $n$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-n-COOH (R''' — Cl, Br, низший алкил, алкоксил или ацилированная аминогруппа; n — 0, 1 или 2). I пригодны в качестве оптически отбеливаю-

щих средств для природных и синтетич. текстильных волокон, бумаги и других целей. К р-ру 47,6 ч. 84%-ной II в 300 ч. воды и 300 ч. ацетона с прибавлением соды до щел. р-ции приливают в течение ~1 часа при 10—15° р-р 20 ч. 4-метоксibenзоилхлорида в 40 ч. ацетона, по окончании р-ции высаливают р-ром NaCl и отфильтровывают ПК, промывают р-ром NaCl и восстанавливают в 500 ч. воды, 30 ч. лед.  $CH_3COOH$  и 66 ч. Fe-стружки, нейтрализуют содой, отфильтровывают Fe-шлам, из фильтрата высаливают NaCl, отфильтровывают и сушат Na<sub>2</sub>-соль 4-(n-метоксibenзоиламино)-4'-аминостильбен-2,2'-дисульфокислоты (IV). 5,5 ч. IV растворяют в 100 ч. воды и при 0°—5° приливают к суспензии, полученной растворением 2 ч. III в 10 ч. ацетона и смешением с 20 ч. ацетона и 20 ч. воды, поддерживая прибавлением р-ра 0,5 ч. соды в 5 ч. воды слабощелочную до нейтр. р-цию. По окончании конденсации прибавляют 3 ч.  $HN(CH_2CH_2OH)_2$  при 40° и размешивают 5 час. при 40° и аналогично выделяют Na<sub>2</sub>-соль 4-(n-метоксibenзоиламино)-4'-[2-хлор-4-(бис- $\beta$ -оксиптиламино)-триазил-1,3,5-амино-6]-стильбен-2,2'-дисульфокислоты (V). Приведены примеры получения Na<sub>2</sub>-соли 4-(n-метоксibenзоиламино)-4'-[2-фенокс-4-( $\beta$ -оксиптиламино)-триазил-1,3,5-амино-6]-стильбен-2,2'-дисульфокислоты из 14 ч. 4-(n-метоксibenзоиламино)-4'-[2,4-дихлортриазил-1,3,5-амино-6]-стильбен-2,2'-дисульфокислоты и 1,88 ч. фенола и получения Na<sub>2</sub>-соли 4-(n-метоксibenзоиламино)-4'-(2-фенилмеркапто-4-метиламинотриазил-1,3,5-амино-6)-стильбен-2,2'-дисульфокислоты из 11 ч. IV, 3,8 ч. III, 1,6 ч. 40%-ного р-ра  $NH_2CH_3$  и 2,2 ч. тифенола. Приведен пример отбеливания шерстяных волокон с применением V.

В. Уфимцев  
61953 П. Флуоресцирующие средства и их получение. Либби, Паттисон, Свильгмейер (Fluorescent agents and process of making the same. Libby James W., Jr., Pattison Dexter B., Zwilgmeyer Frithjof) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2733242, 31.01.56

Флуоресцирующие средства общей ф-лы I (A—SO<sub>2</sub>N(R<sup>4</sup>)R<sup>5</sup>; R' — H или метил; N(R<sup>2</sup>)R<sup>3</sup> — диалкиламино-, моноалкил-(монооксисалкил)-амино-, ди-(оксисалкил)-амино- или морфолиногруппа; N(R<sup>4</sup>)R<sup>5</sup> — первичная амино-, моноалкиламино-, диалкиламино-, моно-(окси-



алкил)-амино-, моноалкил-(монооксисалкил)-амино-, ди-(оксисалкил)-амино- или морфолиногруппа; во всех случаях алкил содержит 1—4 атома C, а общее кол-во атомов C в R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup> ≤ 10) пригодны в качестве оптически отбеливающих средств для нейлонового волокна. I получают р-цией  $ClSO_3H$  с n-аминобензотиазоловым соединением общей ф-лы I, где A — H, и последующей обработкой полученного сульфохлорида  $NH_3$ , моноалкил- или диалкиламино-, монооксисалкиламино-, моноалкил-(монооксисалкил)-амином, ди-(оксисалкил)-амином или морфолином; во всех случаях алкил содержит не больше 4 атомов C. Возможно также получение I по следующим способам: а) хлорсульфированием несурфированных n-диметиламинофенилбензотиазолов и последующим амидированием; б) хлорированием сульфированных n-диметиламинофенилбензотиазолов для превращения сульфогруппы в сульфохлоридную группу и последующим амидированием; в) синтезом из n-диалкиламинобензальдегида и o-аминофенилмеркаптана и последующим введением сульфамидной группы; г) хлорсульфированием n-ацетиламинофенилбензотиазола, последующим амидированием сульфохлоридной группы, гидролизом ацетильной группы и алкилированием по аминотруппе, находя-

щейся в пара-положении. 50 ч.  $N,N$ -диметилдегидротропио- $n$ -толуидина (полученного метилированием дегидротропио- $n$ -толуидина обработкой  $CH_3OH$  и  $HCl$ ) при  $t$ -ре  $< 8^\circ$  прибавляют к 350 ч.  $ClSO_3H$ , нагревают 3 часа при  $90^\circ$ , охлаждают прибавлением воды и льда до  $t$ -ры  $< 5^\circ$ , отфильтровывают и промывают ледяной водой  $N,N$ -диметилдегидротропио- $n$ -толуидинсульфохлорид (II) и делят на 3 равные части. 1 ч. II вносят при  $t$ -ре  $< 10^\circ$  в 90 ч. 27%-ного водн.  $NH_3$  и размешивают 16 час. при  $25^\circ$ , подкислением  $HCl$  (к-той) выделяют, отфильтровывают и промывают водой  $N,N$ -диметилдегидротропио- $n$ -толуидинсульфамид, т. пл.  $252-254^\circ$ ,  $\lambda_{\text{макс}}$  364 м. Аналогичной обработкой II  $NH_2CH_3$  в  $CH_3OH$  или  $NH_2CH_2CH_2OH$  в  $C_2H_5OH$  получают соответствующие  $N$ -метилсульфамид, т. пл.  $192-194^\circ$ ,  $\lambda_{\text{макс}}$  368 м, или  $N$ -( $\beta$ -оксипропил)-сульфамид, т. пл.  $188-190^\circ$ ,  $\lambda_{\text{макс}}$  369 м. Аналогично из 25 г 2-( $n$ -диметиламинофенил)-бензтиазола (III) и 100 мл  $ClSO_3H$  (4 час. при  $100^\circ$ , 2 час. при  $120^\circ$  и 3 час. при  $150^\circ$ ) и последующей обработкой  $NH_3$  получают сульфамид III, т. пл.  $279-282^\circ$  (из  $HOCH_2CH_2OC_2H_5$ ); из 77 г сульфокислоты III и 200 мл  $ClSO_3H$  (2 часа,  $90-95^\circ$ ) и обработкой  $NH_3$ ,  $NH_2CH_3$  или  $NH_2CH_2CH_2OH$  получают сульфамид, метилсульфамид или ( $\beta$ -оксипропил)-сульфамид III, соответственно. К смеси 118 г 4-хлор-3-нитробензолсульфамида и 472 мл  $HOCH_2CH_2OC_2H_5$  при  $90-100^\circ$  прибавляют р-р  $Na_2S_2$  (из 62,5 г кристаллич.  $Na_2S$ , 8,3 г  $S$  и 60 мл воды), нагревают 3 часа при  $90-95^\circ$  и отфильтровывают горячим 2,2'-динитродифенилсульфид-4,4'-дисульфамид (IV). Смесь 60 г IV, 116 г кристаллич.  $Na_2S$  и 400 мл воды кипятят 4 часа и подкислением  $HCl$  (к-той) выделяют 3-амино-4-меркаптобензолсульфамид (V). Смесь 25,5 г V, 3,2 г  $S$  и 13,7 г  $n$ -диметиламинобензалдегида и 60 мл  $o$ - $C_6H_4Cl_2$  при размешивании нагревают 30 мин. при  $140-160^\circ$ , по охлаждении отфильтровывают и промывают спиртом 2-( $n$ -диметиламинофенил)-бензтиазол-5-сульфамид, т. пл.  $292-294^\circ$  (из  $HOCH_2CH_2OC_2H_5$ ). 10 ч. 2-(4'-морфолинфенил)-бензтиазола при  $0-8^\circ$  прибавляют к 180 ч.  $ClSO_3H$  и нагревают 3 часа при  $90^\circ$ , по охлаждении выливанием в ледяную воду при  $t$ -ре  $< 5^\circ$  выделяют сульфохлорид. Пасту сульфохлорида при  $0^\circ$  прибавляют к 100 ч. 20%-ного водн.  $NH(CH_3)_2$  и размешивают 16 час. при  $t$ -ре  $< 25^\circ$ , нейтр-цией  $HCl$  (к-той) выделяют 2-( $n$ -морфолинфенил)-бензтиазол-5-сульфодиметиламид. Аналогично из 20 ч. 2-(4'-диметиламинофенил)-6-метилбензтиазола (VI) и 143 ч.  $ClSO_3H$  (1 час,  $130^\circ$ ) и обработкой 60 ч.  $NH(C_2H_5)_2$ , 80 ч. морфолина или 105 ч. диэтанолamina получают диэтилсульфамид, морфолинсульфамид или диэтанолсульфамид VI. Приведен пример получения мыла, содержащего 0,02% сульфамида VI, и применения его для оптич. отбели волокон нейлона, ацетилцеллюлозы и хлопка. В. Уфимцев

#### ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор Н. А. Медзыговская

61954. Проблема дистилляции тропических вод с высокой концентрацией в них ионов  $NO_3^-$  и железа. Вьялар-Гуду, Ришар (Problème posé par la distillation d'eaux tropicales à fortes concentrations en ions  $NO_3^-$  et fer. Vialard-Goudou André, Richard Claude), Ann. pharm. franc., 1956, 14, № 2, 118-124 (франц.)

Удаляя ионы  $NH_4^+$  и  $NO_2^-$  из воды Сайгон — Шолон обычной перегонкой ее, не удается получить дистилляты, отвечающие фармакопейным нормам. Прибавив очень разб. р-р  $H_2SO_4$  —  $KMnO_4$  к перегоняемой

воде, получают дистилл. воду, отвечающую нормам пригодную для использования в медицинских целях. Авторы получили наилучшие результаты при следующем соотношении компонентов в прибавляемой смеси:  $KMnO_4$  5 г,  $H_2SO_4$  2,5 мл, воды до 100 мл; 1 мл данной смеси прибавляют к 1 л неочищ. воды перед ее перегонкой. Л. Михайлов

61955. Удаление бактерий с помощью воздушного фильтра. Ямамото, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1957, 15, № 7, 277-281 (японск.)

Обзор по вопросам стерилизующей фильтрации воздуха в произ-ве антибиотиков. Библ. 15 назв. К. Т.

61956. О константах диссоциации наркотолана. Пфайфер (Über die Dissoziationskonstanten des Narkotolans. Pfeiffer S.), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 6, 288-293 (нем.)

В связи с тем, что наркотолан (I) содержит фенольные гидроксильные группы он, так же как и морфин, образует соли не только с к-тами, но и с основаниями. Поэтому определяют константы  $K$  и  $K_s$ . Это осуществляют определением конц-ии  $H^+$  во время нейтр-ции р-ра соли алкалоида натриевой щелочью. По кривой растворения I при различных pH, предложенной Баргартеном (Arch. Pharmazie, 1952, 285, 347), можно определить изоэлектрич. точку при pH 7,0. На основании конц-ии растворенного алкалоида также можно рассчитать константу диссоциации. Как и следовало ожидать  $K_b$  I такого же порядка, как у наркотина ( $K = 1,5 \cdot 10^{-8}$ ). Напротив, I является более сильной к-той, чем морфин ( $K_s = 2,6 \cdot 10^{-10}$ ). Л. Михайлов

61957. Приготовление канцерогенного 7,12-диметилбенз(а)антрацена, меченного тритием. Кlements, Хилл (Preparation of tritiated 7,12-dimethylbenz(a)anthracene. Clements Gerald R., Hill W. T.), Science, 1957, 125, № 3248, 603 (англ.)

Путем обменной р-ции трития и водорода в присутствии катализатора приготовлены 2 образца меченного тритием канцерогенного 7,12-диметилбенз(а)антрацена (I). 775 мг I, 75 мг восстановленной  $PtO_2$  в 9,2 мл лед.  $CH_3COOH$ , 2,0 мл воды, перегнанной в стеклянной аппаратуре, и 2 мл тритиевой воды (4,0 мкюри/мл) были введены в запаянную под вакуумом стеклянную (Pyrex) трубку, которая помещалась в железной трубке, также запаянной с концов. Смесь встряхивалась в течение 14 дней при  $\sim 20^\circ$  (1-й образец) или при  $100^\circ$  (2-й образец), перегонялась при  $50^\circ$  в вакууме, кристаллич. продукт растворялся в перегнанном мет. эфире (II) и разделялся хроматографически в темноте на флоризиле (100-200 меш) с применением II как р-рителя. Ход разделения наблюдался при моментальной экспозиции в УФ-свете. Получено 2 слоя — яркий, легко элюируемый II, и узкий желтый, не меняющий положения. При упаривании элюата II в токе  $N_2$  выделен нерадиоактивный I, т. пл.  $123,0-123,6^\circ$ . Меченный тритием I растворялся в толуоле, содержащем 0,3% 2,5-дифенилоксазола. Уд. активность образца, приготовленного при  $\sim 20^\circ$ ,  $2,98 \cdot 10^8$  распадов/мин. · мг, при  $100^\circ$   $4,62 \cdot 10^5$  распадов/мин. · мг. Ю. Крутые

61958. Технические проблемы при производстве молочного сахара. Гавлатко, Виллингер (Technische Probleme bei der Erzeugung von Milchsucker. Havlatko Frantisek, Willinger A.), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, 3, № 5, 104-106 (нем.)

Рассматривается вопрос применения таннина для получения фармакопейного молочного сахара.

В. Фавстова

61959. Седмичник европейский как носитель стероидных сапонинов. Сообщение 2. Сапонины и сапонены седмичника европейского. Рубин Е. А., Zinitsko rakstu krājums. Rigas med. inst., Сб. науч. работ. Рижск. мед. ин-т, 1956, вып. 6, 28-40

Из седмичника 70% фировани 317-321° распределены на глюкозу. Из I пиз 0,95% из сапонина 3 фракции из ИК-связей CO-групп

61960. ткуа (Action thiole C. № 3, 4) Установили сажается а сходит бодной коиды (типа с) ялава, в 61961.

ного Сене sáinvá Angé 165-1 На осл лено, ч Fe<sup>2+</sup>, об за. Одно щеплен вляют ла. Пот еще и т руют с 61962.

Blie kunde фран Даетс по изго ландша водятся рых ав рующи 61963.

для Ци - Acta нем.) Расте С<sub>6</sub>H<sub>6</sub> с среде в качес метрич дола, а нина, а эолрот резуль 61964.

кисл саис: I), I рез.



Из седмичника (*Trientalis europæe* L.) путем извлечения 70%-ным или 95%-ным этанолом и хроматографирования на  $Al_2O_3$  выделены сапонины (I), т. пл. 317–321° с гемолитич. индексом 500000. В глюкозе I распределительной хроматографией на бумаге найдены глюкоза, галактоза, рамноза, ксилоза и арабиноза. Из I гидролизом выделены сапонины (II) в кол-ве 0,95% из свежих растений, что соответствует кол-ву сапонинов 2,6%; II хроматографически разделены на 3 фракции с т. пл. 150–160°, 190–195° и 215–220°. Анализ ИК-спектра II показывает отсутствие в них двойных связей и наличие 4 или 6 спиртовых OH- и CO-группы. Сообщение 1 см. РЖХимБх, 1958, 13173.

Г. Витдорович

61960. О действии глюкозы на новокаин. Лортуар, Мюнделер, Фоссюль, Дорле, Тома (Action antagoniste du glucose sur la procaine. Lorthoir J., Jr, Mundeeler P., Fossoul C., Dorlet C., Thomas J.), Anesth. et analg., 1957, 14, № 3, 492–502 (франц.; рез. нем., исп.).

Установлено, что при нагревании во время стерилизации смеси глюкозы + новокаина значительно снижается анестезирующее действие препарата. Это происходит в результате присоединения глюкозы к свободной аминогруппе новокаина и образования N-глюкозида. При замене глюкозы многоатомным спиртом (типа сорбита) препарат может нагреваться в автоклаве, не теряя анестезирующих свойств.

61961. Исследование причин изменения гипофосфитного сиропа, содержащего двухвалентное железо. Сепеш (Vas(II)-tartalmu hipofoszfites szirup színváltozását előidéző okok vizsgálata. Szepesy Angéla), Acta pharm. hung., 1957, 27, № 4–5, 165–174 (венг.; рез. нем.).

На основе проведенных исследований было установлено, что изменение окраски сиропа, содержащего  $Fe^{2+}$ , объясняется только частично окислением железа. Одновременно происходят сложные процессы расщепления сахара, которые в значительной степени влияют на углубление первоначальной окраски сиропа. Потемнение окраски в дальнейшем усугубляется еще и тем, что продукты расщепления сахара реагируют с ионами железа.

Из резюме автора 61962. Ситопоген. Блик, Янсен (Citopogeen. Blicke L. de Jansen Jac.), Tijdschr. diergeneeskunde, 1957, 82, № 22, 859–869 (гол.; рез. нем., франц., англ.).

Дается обобщение опубликованных ранее сообщений по изготовленному и широко применяемому в Нидерландах дезинфицирующему средству ситопоген. Приводятся данные последних опытов, на основании которых авторы считают ситопоген ценным дезинфицирующим средством.

61963. Применение гидроокиси тетраэтиламмония для анализа фармацевтических препаратов. Чэн Ци-жун (Chen Chi-rung), Ясюэ сюэбао, Acta pharm. sinica, 1957, 5, № 4, 309–315 (кит.; рез. нем.).

Раствор гидрата окиси тетраэтиламмония в смеси  $C_6H_6$  с  $CH_3OH$  применяется при титровании в безводн. среде ( $C_6H_5N$ ) и обладает высокой чувствительностью в качестве индикатора. Он применялся при потенциометрич. определении хлоргидратов эфедрина и промедола, аспирин, *n*-аминобензойной к-ты, сульфата хинина, нитрата бруцина вместо смесей тимолблау-крезолот и бромтимолблау-фенолрот. Получены хорошие результаты.

Из резюме автора 61964. Количественное определение салициловой кислоты. Колшек, Пернар, Папез (Analitika salicilne kisline. Kolšek J., Pernar M., Papčič I.), Farm. vest., 1957, 8, № 3–4, 25–36 (словенск.; рез. нем.).

Дан обзор аналитич. методов колич. определения салициловой к-ты, салицилата Na и аспирина. На основании проведенных опытов подробно изучена применимость этих методов для определения указанных в-в в чистом виде и в различных фармацевтич. препаратах и были определены пределы ошибок для отдельных методов. Библ. 78 назв. Резюме автора 61965. Определение промедола и других соединений

титрованием в неводных условиях. Чэн Ци-жун (Chen Chi-rung), Ясюэ сюэбао, Acta pharm. sinica, 1957, 5, № 3, 249–252 (кит.; рез. нем.).

Промедол, 1,2,5-триметил-4-фенил-4-пиперидол, растворяют в  $CH_3COOH$  и титруют р-ром  $HClO_4$  в  $CH_3COOH$ . Применение потенциометрич. метода или титрования с кристаллинолом в качестве индикатора дает одинаково хорошие результаты.

По резюме автора 61966. Определение хлорпромазина в фармацевтических препаратах (ларгактил, мегафен, гибернал). Флодерер, Хорвати (Klorpromazin (largactil, megaphen, hibernol) meghatározása készítményeiben. Floderer István, Horváthy Valéria), Acta pharm. hung., 1957, 27, № 4–5, 152–160 (венг.; рез. нем.).

Разработан колориметрич. метод определения активных в-в в препаратах, содержащих хлорпромазин (I) [ларгактил, мегафен, гибернал (в СССР аминозин)]. Метод основан на цветной р-ции I с хлоридом  $Fe^{3+}$  в солянокислой среде. Были экспериментально определены условия, при которых I может быть обнаружен в конц-ии от 100 до 400 ф на 25 мл. Было установлено, что окрашенный в красный цвет продукт р-ции, в противоложность литературным данным, не является продуктом окисления, а состоит из комплекса  $Fe^{3+}$ . Нерасщепленное активное в-во может быть легко определено в присутствии продуктов разложения.

Резюме автора 61967. Колориметрическое определение антипирина в присутствии пирамидона в порошкообразных лекарственных смесях. Рожа (Az azofen kolorimetriás meghatározása amidazofen mellett poralakú gyógyszerkeverékekben. Rózsá Pál), Acta pharm. hung., 1957, 27, № 6, 246–256 (венг.; рез. нем.).

Метод основан на том, что в солянокислой среде при оптимальных условиях наблюдается р-ция конденсации между ослабленной группой OH молекулы антипирина и 4-диметиламинобензальдегидом. Интенсивность окраски р-ра продукта конденсации следует закону Ламберта-Бера. Интенсивность окраски красного продукта р-ции определялась фотометром Пулфриха (фильтр S50). Приведены различные комбинации лекарственных в-в, в которых определение антипирина проведено с удовлетворительными результатами. Продукт конденсации образуется из 4-диметиламинобензальдегида и антипирина в соотношении 1:2 моля.

Резюме автора 61968. Потенциометрическое титрование лекарственных веществ, содержащих блокированную ароматическую аминогруппу. I. Титрование ацетанилида в смеси с другими лекарственными веществами. Блажек, Шафаржик (Potenciometrické titrace léčiv s blokovanou aromatickou aminoskupinou. I. Titrace acetanilidu ve směsi s jinými léčivy. Blažek Josef, Šafařík Luděk), Českosl. farm., 1957, 6, № 9, 524–526 (чешск.; рез. русск., англ., нем.).

Разработан метод электрометрич. диазотирования ацетанилида (I) в чистом виде и в смеси с другими в-вами. Проведено сравнение результатов определения чистого I по данному методу с результатами, полученными по бромометрич. методу. Конец титрования определялся электрометрически. Перед титрованием 0,3 г I гидролизуют 30 мин. 30 мл 25%-ной  $HCl$  (к-та). После охлаждения осадок отфильтровывают и филь-

трат разбавляют водой до 100 мл. К 30 мл прозрачного фильтрата прибавляют 30 мл 37%-ной HCl и после охлаждения до 15° титруют потенциометрич. 0,1 M р-ром NaNO<sub>2</sub> с платиновым и графитовым электродами. 1 мл 0,1 M р-ра NaNO<sub>2</sub> соответствует 13,516 мг I. Определение проводилось также в смеси с салициловой и винной к-тами, кодеинфосфатом, фенобарбиталом, кофеином, кофеином с бензоатом Na, кофеином с салициловокислым Na и NaHCO<sub>3</sub>. Присутствие пирамидона мешает определению. Результаты анализов приведены в таблице.

Из резюме авторов 61969. Спектрофотометрический метод исследования терапевтических производных никотиновой кислоты. Вильчинская (Spektrofotometryczna metoda badania leczniczych pochodnych kwasu nikotynowego. Wilczyńska Irena), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 657—667 (польск.; рез. англ.)

Для определения никотиновой к-ты, амида (I), диэтиламида (II) и оксиметиламида (III) применялся спектрофотометрич. метод определения абсорбции в УФ указанных в-в, в виде р-ров, доведенных HCl до pH 1,8—2,05. При выборе условий определения исследовались спектры поглощения в промежутке от 220—280 мμ в р-рах с pH 2,0, 3,0 и 8,5. Установлено, что все кривые имеют минимум между 235—253 мμ, а максимум между 257—263 мμ. Однако максимумы и минимумы значительно перемещаются при изменении pH. Только для небольшого отрезка кривой при длине волны ~ 245 мμ и для интервала pH 1,8—2,05 у всех кривых постоянные значения абсорбции. Проведенные определения I, II и III в фармацевтич. препаратах дали удовлетворительные результаты. J. Miodecka

61970 K. Прикладная фармация. Моджеевский (Farmacja stosowana. Modrzejewski Feliks. Warszawa, Państw. Zakład Wydawn. Lekars., 1957, 491 s., il., 49 zł.) (польск.)

61971 K. Руководство к практикуму по фармацевтической химии. Дудзик (Podręcznik do ćwiczeń z chemii farmaceutycznej. Dudzik Zygmunt. Warszawa, Państw. Zakład Wydawn. Lekars., 1957, VII, 343 s., il., 36 zł.) (польск.)

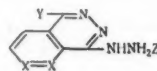
61972 II. Способ получения цитотоксически действующих соединений. Перш, Штахель (Verfahren zur Herstellung von cytotoxisch wirkenden Verbindungen. Persch Walther, Stachel Adolf) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 1009632, 7.11.57

Некоторые производные аминопиримидина, как напр. 5-нафтиламино-(I), 6-флуорениламино-(II) и 6-пирениламино-(III)-4-метил-2-аминопиримидины и 2-флуорениламино-4-метил-6-аминопиримидин (IV), образуют формальдегидбисульфитные производные (Ia-IVa), обладающие карцинолитич. свойствами. В смесь 50 г I в 350 мл воды и 7 г CH<sub>2</sub>O пропускают при 70° рассчитанное кол-во SO<sub>2</sub>, оставляют в холодильнике и отделяют Ia, т. пл. 233°. Аналогично из II—IV получают IIa, т. пл. 262—263°; IIIa, т. пл. 250°, и IVa, т. пл. 234°.

Э. Бамдас 61973 II. Гипотензивные препараты. Перш (Hypotensive drugs. Persch Walther) [Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. США 2742467, 17.04.56

Соединения ф-лы (I), обладающие свойством понижать кровяное давление (одна X—CH, другой X—CH или N; Y—метил, метилокси и NHNH<sub>2</sub>Z; Z—диметилксантин, (напр. теофиллин или теобромин), получают р-цией в-в в типа I (без Z) или их солей с диалкилксантином или его солью. Пример. К р-ру 14,05 г 1,4-дигидразинофтализина. 2HCl в 200 мл воды прибавляют воды. р-р 20,2 г теобромин-Na (2 моля) в 200 мл воды. Выпадает осадок, теобромин-дигидразино-

фтализина, который отделяют фильтрованием с отсасыванием и промывают водой. Подобным же образом получают: теобромин-дигидразиноазафтализин, Na-теофиллиновую соль и сульфат 1,4-дигидразино-6-азафта-



лазина, теоброминные соли 1-гидразино-4-метилфтализина и 1-гидразино-4-метоксифтализина.

Л. Михельсон 61974 II. Способ получения терапевтически ценных производных из продуктов присоединения диенов к хинонам по Дильсу-Альдеру. Петерсен, Домар (Verfahren zur Herstellung von therapeutisch wertvollen Kondensationsprodukten aus Diels-Alder-Anlagerungsverbindungen von Dienen an Chinone. Petersen Siegfried, Domagk Gerhard) [Farb-fabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 963513, 9.05.57

Продукты присоединения диенов к равномолекулярным кол-вам хинонов легко реагируют в воде или водно-спиртовой средах с 2 молями аминогуанидина (I) или его производных, содержащих свободную N—NH<sub>2</sub>-группу, образуя бактериостатич. бисуаминагидразоны (БГГ). 68 г бикарбоната I растворяют в смеси 40 мл HNO<sub>3</sub> (d 1,5) и 0,3 л воды добавляют при 30° 34,8 г циклопентадиенхинона (II) в 0,2 л CH<sub>3</sub>OH, размешивают 2 часа и отделяют динитрат БГГ II, из которого действием NH<sub>3</sub> выделяют основание т. пл. ~ 238° (разл.), дисульфат т. пл. 230°. Аналогично получают дихлоргидраты БГГ из этиленаминогуанидина и II (т. пл. ~ 258° (разл.)); из I и диметилбутадиенхинона; из II и бутадиенхинона (т. пл. 228—230° (разл.)) и из I и циклопентадиеннафтохинона (т. пл. 200—220°).

Э. Бамдас 61975 II. Получение холина основания и солей холина. Блэккетт, Солиди (Preparation of choline base and choline salts. Blackett Eben G., Solidi Arnold J.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2774759, 18.12.56

Холин и его соли получают с хорошими выходами в терапевтически чистом состоянии р-цией N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (I) и окиси этилена (II) и нейтр-цией образующегося р-ра соответствующей к-той. В 236 г 25%-ного р-ра I вносят при 30° 40 г II, размешивают, нейтрализуют 95% холина лимонной, фолевой, муконовой, фосфорной или стеариновой к-тами, отгоняют при 40—45° 1 к остатку добавляют рассчитанное кол-во к-ты, отгоняют воду и получают соответствующую соль холина.

Э. Бамдас 61976 II. Новые терапевтические соли. Мартек, Хабихт (Verfahren zur Herstellung neuer therapeutisch wirksamer Salze. Martin Henry, Habicht Ernst) [Cilag A.-G.]. Пат. ФРГ 951985, 8.11.56

Предлагаются против трахеоматоза и туберкулезных инфекций глаз соли к-т общей ф-лы: n-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>(n)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHRCOOH и оснований NR<sup>2</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> (R—прямая или разветвленная алкиленовая цепь, R<sup>2</sup>—H, алкил, алканол, R<sup>3</sup>—H или низкомолекулярный алканол или же R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> замкнуто O в цикл). Эти соли хорошо растворимы в воде. В 200 мл горячего абс. спирта растворяют 34 г 4-амино-4'-карбоксиметиламинодифенилсульфона (I) и 12,1 г диэтанолamina, кипятят с углем короткое время и фильтруют горячим; кристаллизацию соли вызывают добавлением затравки, потиранием и оставлением на 2 часа в рефрижераторе. Растаивают т. пл. 80—100° (из абс. сп.), выход 21 г (46%). Аналогично из 20 г I и 5,85 г морфолина в 400 мл ацетона получают 23,6 г (92%) блестящей бесцветной соли т. пл. 133—135°.

О. Магидон



61977 П. Четвертичные соли. Фанд (Quaternary salts. Fand Theodore I.) [Nerega Chemical Co, Inc.] Пат. США 2742470, 17.04.56

Предлагаются четвертичные соли тонзилламина (I), т. е. N,N-диметил-N'-(n-метоксибензил)-N'-(2-пиридил)этилендиаммина, как солибилизирующие средства, особенно для труднорастворимых антибиотиков (грамидин, тиротрицин и др.). Кроме того, они обладают высоким муколитич. действием, вследствие чего пригодны при заболеваниях дыхательных путей, и обладают бактерицидными свойствами. Для получения этих солей обрабатывают основание I галогенным алкилом при 40—100° 8—72 час. К 2,86 ч. I в 22 ч. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, прибавляют 1,42 ч. CH<sub>3</sub>I, после выдержки при 20° выпадает йодметилат I, т. пл. 168—169°. Аналогично из 2,86 ч I и 1,8 ч n-амилбромида образуется бромметилат, т. пл. 127—128,5°; бромдецилат, т. пл. 105—107°; бромлаурилат, т. пл. 107,5—108°; йоддецилат, т. пл. 96—97°; йоддецилат, т. пл. 92—94°; йоддодецилат, т. пл. 96—98°. Из 1,18 ч I в 75 ч. H<sub>2</sub>O при 80° с 0,312 ч. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получают цетилсульфат I, желтое масло. Аналогично получают децилнитрат I, т. пл. 101—102°; хлордодецилат, т. пл. 75—78°.

О. Магидсон

61978 П. Метод получения нового амида (Verfahren zur Herstellung eines neuen Amids) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 311977, 15.02.56

Диметиламид N-метилтриметилколхициновой к-ты (I) получают р-цией производных указанной к-ты с диметиламино под давлением при повышенной т-ре. I применяется как лекарственное в-во. Пример: 0,5 г демеколичина растворяют в 0,5 мл 15%-ного р-ра диметиламина в метаноле и нагревают на водн. бане в течение 10 час. в закрытой трубке. После охлаждения и отгонки экстрагируют эфиром, прибавляют пентан до образования устойчивой мути и получают с колич. выходом I, с двойной т. пл. 127—128° и 155—156°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +326° ± 4° (хлф.). М. Старосельская

61979 П. Метод получения основных сложных эфиров. Боте, Вундерлих (Verfahren zur Herstellung von basischen Estern. Bothe Horst, Wunderlich Helmut). Пат. ГДР 10149, 29.07.55

Патентуется метод получения основных сложных эфиров общей ф-лы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(R)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR'R'' (I), где R — вторичная алифатич., ароматич. или гетероциклич. аминотруппа, R' и R'' — аналогичные группы или алкильные (преимущественно низшие) остатки. I получают конденсацией производных (щел. солей или эфиров) основных замещ. фенилуксусных к-т с основными спиртами в органич. р-рителях или водн. среде. Соединения типа I обладают при сравнительно небольшой токсичности хорошими спазмолитич. свойствами. 13,8 г Na в 100 мл абс. CH<sub>3</sub>OH и 700 мл изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH нагревают при помешивании с 76,5 г хлоридрата α-фенил-α-пиперидилуксусной к-ты (II). Р-р кипятят с 41 г диэтиламиноэтилхлорида в течение 4 час. После фильтрации отгоняют р-рители, экстрагируют эфиром, промывают 1%-ным р-ром NaOH, отгоняют эфир, перегоняют в вакууме и получают I (R — пиперидил, R' = R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), т. кип. 159—163°/1 мм, хлоридрат, т. пл. 186—187°. Из 147 г этилового эфира α-фенил-α-бромуксусной к-ты в 200 мл толуола с 102 г пиперидина сначала на холоду, а затем нагреванием в течение 1 часа при кипении, фильтрации выпавшего бромидрата пиперидина, экстрагированием толуольного р-ра 2HCl, подщелачиванием, экстрагированием эфиром и перегонкой в вакууме, получают этиловый эфир α-фенил-α-пиперидилуксусной к-ты (III), т. кип. 143—150°/2 мм, 0,5 г-моля II выдерживают при т-ре 120—130° с 0,025 г-моля этилата Na и 5 г-моля пиперидиэтанола (IV) в течение 10 час. Отгоняют избыточный IV и экстрагируют эфиром. После перегонки в вакууме получают I (R — пиперидил, R' и R'' — пипе-

ридил), т. кип. 175—178°/1 мм, хлоридрат, т. пл. 206—208°. Аналогично из этилового эфира α-фенил-α-(этилкритонил)-аминоуксусной к-ты (т. кип. 155—158°/1,5 мм) переэтерификацией получают I (R — N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>, R' = R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), т. кип. 180—185°/1,5 мм. Для получения указанных в-в переэтерификацией может использоваться также фениловый эфир α-фенил-α-пиперидилуксусной к-ты, т. кип. 171—175°/1,5 мм.

Л. Шулов

61980 П. Способ получения производных ароматических сульфамидов. Хентрих, Грундман, Энгельбрехт (Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen aromatischer Sulfonamide. Hentrich Winfrid, Grundmann Christoph, Engelbrecht Heinz-Joachim) [Dehydtag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 952809, 22.11.56

Сульфамидные соединения общей ф-лы: n-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NXR (R — пятичленный гетероцикл с 2 соседними атомами N, X — H или углеводородный остаток) получают р-цией ароматич. сульфокислот, или их производных с гетероциклич. амином, или же действуют галогенными производными гетероцикла на амид сульфокислоты, или ее щел. металлч. производное. Конденсируют 17,3 ч. 1-фенил-3-метил-5-аминопиперазола в 30 объемн. ч. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N с 23,5 г ацетилсульфанилхлорида, выдерживают 24 часа при 20°, коротко нагревают при 100° и выливают в 200 объемн. ч. воды; 20 ч. выпавшего осадка нагревают 1 час с 100 объемн. ч. 2 н. NaOH, обесцвечивают углем и слабо подкисляют 2 н. HCl. Получают 5-сульфаниламидо-3-метил-1-фенилпиперазол. Аналогично получают 3-сульфаниламидо-5-метил-индазол. Высокоактивные противобактериальные препараты.

О. Магидсон

61981 П. Способ получения производного сульфаниловой кислоты. Мельцер (Verfahren zur Herstellung eines Sulfanilsäurederivates. Melzer Willibald). Пат. ФРГ 960991, 28.03.57

Смесь 390 г Na-соли сульфаниловой к-ты нагревают с 225 г 80%-ной молочной к-ты до постоянного веса при 140—160°, при этом получают в-во, выход 516 г, т. разл. 246°, обладающее бактериостатич. действием.

Э. Бамдас

61982 П. Метод получения эфиров 6-галоген-3-оксibenзойной кислоты. Рушиг, Коргер, Лемлер (Verfahren zur Herstellung von 6-Halogen-3-oxybenzoesäureestern. Ruschig Heinrich, Korger Gerhard, Lämmler Georg) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brünig]. Пат. ФРГ 1000396, 19.06.57

Указанные эфиры получают этерификацией 6-галоген-3-оксibenзойной к-ты (I; 3-оксibenзойная к-та-II) алифатич. спиртами, имеющими прямую или разветвленную цепь с 4 или 5 атомами C или р-цией переэтерификации кислых эфиров I с указанными спиртами в присутствии алкоголята в качестве катализатора. Данные соединения обладают антигельминтным действием. Получены: изоамиловый эфир 6-хлор-II, т. кип. 173—176°/1—2 мм; изобутиловый эфир 6-хлор-II, т. кип. 153—154°/1—2 мм; n-бутиловый эфир 6-бром-II, т. кип. 172—176°/0,9—1,2 мм; n-бутиловый эфир 6-хлор-II, т. кип. 203—204°/11—12 мм, т. пл. 42—43° (из циклогексана).

М. Старосельская

61983 П. Способ получения аминалкихных эфиров 4-амино-2-оксibenзойной кислоты, алкилированных по N- и O-атомам. Гримме, Шмиц, Эмде (Verfahren zur Herstellung von Alkaminestern von 4-Amino-2-oxybenzoesäure, die am N- und O-Atom alkyliert sind. Grimme Walter, Schmitz Heinrich Emde Hans) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 953803, 6.12.56

Аминалкихные эфиры 4-амино-2-оксibenзойной к-ты (I, к-та), алкилированные по N- и O-атомам,

получены несколькими способами: А) взаимодействием I, у которой при N- и O-атомах имеются любые алкильные или алкоксильные группы, напр., 4-н-бутил-амино-2-н-бутоксibenзойная к-та (II), с аминспиртами ф-лы  $\text{HORN}(\text{R}'\text{R}'')$ , где  $\text{R}'$  и  $\text{R}''$  — H, алкил, арил, алкил и алкирил;  $\text{R}'\text{R}''$  — полиметиленовая цепь; R — углеводородный остаток, содержащий до 10 атомов C, напр.  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , в присутствии сильных минер. к-т, или арилсульфокислот; Б) р-цией I, алкилированной по N- и O-атомам с галоидированными спиртами, напр.  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , и р-цией последних с алифатич., ароматич. и гетероциклич. первичными или вторичными аминами, напр.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ; В) действием галоидированных аминов, напр.  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , на щел. и щел.-зем. (включая Mg) соли I, замещенные при N- и O-атомах, под давлением; Г) перэтерификацией метилового или этилового эфиров I, алкилированной при O- и N-атомах при продолжительном нагревании с аминспиртами при 80–150°; Д) действием на N-замещ. аминалктильные эфиры 4-амино-2-алкоксибензойной к-ты (III, к-та) алкилирующими средствами, напр., алкилгалогенидами; Е) конденсацией аминалктильных эфиров III с простыми или замещ. альдегидами или кетонами, напр., алкоксальдегидами, алкоксикетонами в кислой среде, и гидрированием образующихся оснований Шиффа; Ж) алкилированием метилового или этилового эфира III вышеописанными методами и перэтерификацией образующихся эфиров 4-алкиламино-2-алкоксибензойной к-ты, N-замещ. аминспиртами; З) алкилированием галоидалктильных эфиров III с последующим взаимодействием с аминами при 0–200° с использованием давления; И) этерификацией оксигруппы в аминалктильных эфирах 4-алкиламино-2-оксибензойной к-ты (IV, к-та) при помощи эфиров арил- или алкиларил-сульфокислот или алкилгалогенидов, напр.  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{I}$ , под давлением до 200 атм; К) этерификацией оксигруппы в метиловом или этиловом эфире IV и последующей перэтерификацией аминспиртами; Л) этерификацией оксигруппы в галоидалктильном эфире IV и р-цией образующихся при этом соединений с первичными или вторичными аминами при 0–200° и давлением до 200 атм. Получающиеся этими методами новые эфиры обладают чрезвычайно сильным местно-анестезирующим действием, которое намного превосходит действие до сих пор известных соединений, причем токсичность новых соединений отчасти значительно ниже. Метод А. 26,5 г II прибавляют к смеси 100 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 80 г  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , смесь нагревают 12 час. при 100°, выливают на лед, при перемешивании прибавляют  $\text{K}_2\text{CO}_3$  до сильнощел. р-ции, экстрагируют эфиром, получают 4-н- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$ , 2-н- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (V), т. пл. 47° (из лигр.); хлоридрат, т. пл. 126° (из  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ ). Метод Б. Смесь 15 г II, 50 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 100 г  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  нагревают 10 час. при 100°, отгоняют избыток  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  в вакууме, смесь выливают в ледяную воду, нейтрализуют р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , экстрагируют  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , удаляют р-ритель, остаток растворяют в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и нагревают с 20 г  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  8 час. при 120–130° в автоклаве, смесь растворяют в разб.  $\text{HCl}$ , водн. слой подщелачивают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , получают V. Аналогично из 4-н-бутиламино-2-метоксибензойной к-ты  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  получают 4-н- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$ , 2-н- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , дихлоргидрат, т. пл. 143°. Метод В. К горячему р-ру 1,15 г Na в 300 мл безводн.  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  прибавляют 13,3 г II, к кипящей смеси при перемешивании прибавляют р-р 9 г  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  в 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  в течение 1 часа, кипятят 1 час, охлаждают, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , р-р промывают разб. р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , получают V. Аналогично получают 4-н- $\text{C}_4\text{H}_9$ -

$\text{NH}-2\text{-изо-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , хлоридрат, т. пл. 81° (из  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ ). Метод Г. Смесь 20 г 4- $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{NH}-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и 1 г  $\text{NaOCH}_3$  нагревают при 120–130° до полной отгонки  $\text{CH}_3\text{OH}$ , нагревают при 50–60° в вакууме (для отгонки избытка аминспирта), остаток растворяют в  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , р-р промывают водой, получают 4- $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{NH}-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , шикрат, т. пл. 148° (из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ); хлоридрат, т. пл. 175°. Метод Д. Р-р 30,8 г 4- $\text{NH}_2-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и 13,3 г  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$  в 250 мл 80%-ного  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  встряхивают 24 часа при ~20°, упаривают в вакууме при 25–30°, р-р остатка в воде делают сильнощел. ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), экстрагируют  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , получают 4- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , шикрат, т. пл. 142° (из абс.  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). Метод Е. К смеси 25 г 4- $\text{H}_2\text{N}-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ , 500 мл 80%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 5 г скелетного Ni (K) в токе  $\text{H}_2$  прибавляют в течение 10 час. при встряхивании р-р 25 г  $\text{н-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$  в 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , после прекращения поглощения  $\text{H}_2$  фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, получают 4-н- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ , т. пл. 126° (из  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ ). К смеси 33 г 4- $\text{H}_2\text{N}-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$  (т. пл. 150°), 400 мл абс.  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и 5 г K в токе  $\text{H}_2$  прибавляют при 20° в течение 20 час. р-р 15 г  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$  в 200 мл абс.  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , после окончания р-ции фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, р-р остатка в воде фильтруют, делают сильнощел. (конц. р-р  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), экстрагируют эфиром, получают 4- $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{NH}-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , шикрат, т. пл. 170°. К смеси 32 г 4- $\text{H}_2\text{N}-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ , 300 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 5 г K в автоклаве, облицованном серебром, прибавляют р-р 70 г  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  при 30 атм ( $\text{H}_2$ ) и 60–70° в течение 12 час., когда окончится поглощение  $\text{H}_2$  фильтруют, фильтрат упаривают, р-р остатка в воде делают сильнощел. ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), экстрагируют  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , получают 4- $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{NH}-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , хлоридрат, т. пл. 175°. Метод Ж. Смесь 15 г 4-н- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}-2\text{-изо-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (полученного прибавлением при встряхивании р-р 25 г  $\text{н-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$  в 50 мл спирта к горячей до 40–50° смеси 21 г 4- $\text{NH}_2-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и 1 г  $\text{PtO}_2$  в течение 20 час. в атмосфере  $\text{H}_2$ ) 100 г  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  и 0,5 г  $\text{NaOCH}_3$  нагревают при 120–125° до прекращения отгонки  $\text{CH}_3\text{OH}$ , избыток аминспирта отгоняют в вакууме, р-р остатка и втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$  промывают водой, р-ритель отгоняют, получают 4-н- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}-2\text{-изо-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , шикрат, т. пл. 145°. Метод З. К р-ру 28 г 4- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  в 100 мл абс. спирта прибавляют р-р 5,6 г  $\text{KOH}$  в 100 мл спирта и 12,3 г  $\text{н-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , смесь кипятят 5 час., фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, р-р остатка в разб.  $\text{HCl}$  экстрагируют  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , кислый р-р обесцвечивают (активированный C), подщелачивают  $\text{NH}_3$ , экстрагируют  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , получают 4- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , шикрат, т. пл. 134° (из абс.  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). Получают также 4- $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{NH}-2\text{-н-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , шикрат, т. пл. 170°. Метод И. Р-р 28 г  $\text{KOH}$  в 500 мл абс.  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  прибавляют



р-ру 112 г 4-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH-2-ОНС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub> в 500 мл абс. изо-С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН, получают соответствующий фенолят, выход 75%. Смесь 46 г КОН, 1 л изо-С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН, 140 г н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br и 182 г 4-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH-2-ОНС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub> кипятят 24 час., фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, р-р остатка в 1 л изо-С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl промывают р-ром Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и водой, получают 4-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH-2-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub>, т. кип. 180—190°/0,1 мм; 20 г последнего эфира нагревают с 200 г (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ОН в присутствии 1 г NaOCH<sub>3</sub> при 120—130° до окончания отгонки CH<sub>3</sub>ОН, остаток нагревают в вакууме при 70—80°, экстрагируют изо-С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl, р-р промывают водой, упаривают, получают 4-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH-2-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> хлоргидрат, т. пл. 126°. Аналогично из 4-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH-2-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub> (т. кип. 185—189°/0,1 мм) и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ОН получают 4-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH-2-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Метод Л. Смесь 27 г 4-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH-2-ОНС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (т. пл. 68°), 5,6 г КОН, 20 г н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J и 300 мл абс. изо-С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН нагревают 3 часа при 100°, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, получают 4-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH-2-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl; смесь 15 г последнего эфира, 10 г (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH и 30 мл С<sub>6</sub>H<sub>6</sub> нагревают в автоклаве 4 часа при 120°, растворяют в разб. HCl, кислый р-р делают сильнощел. (р-ром Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), экстрагируют изо-С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl, получают 4-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH-2-н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Г. Швехгеймер  
61984 П. Способ получения гидразонов цианацетилгидразида с кетокислотами и их эфирами. Клоза (Verfahren zur Herstellung von Hydrazonen des Cyanessigsäurehydrazids mit Ketocarbonsäuren bzw. deren Estern. Klossa Josef) [Asal Fabrik biolog. und pharm. Präparate Rudolf Hobl]. Пат. ФРГ 951004, 18.10.56

Кипятят 10 г цианацетилгидразида с 13 г ацетоуксусного эфира в 40 мл спирта 30—60 мин., выкристаллизовывается цианацетилгидразон (I) ацетоуксусного эфира, т. пл. 159—161° (из сп.). Аналогично получают I левулиновой к-ты, т. пл. 144—146°, шировиноградной к-ты, т-ра плавления при медленном нагревании 120—130°. Полученные в-ва в 10—100 раз менее активны при туберкулезе, чем гидразид изоникотиновой к-ты, но в 500 раз менее токсичны.

О. Магидсон

61985 П. Метод получения хлоргидрата изоамилового эфира α-(β-диэтиламино-этиламино)-фенилуксусной кислоты (Verfahren zur Darstellung von α-(β-Diäthylamino-äthylamino)-phenylelessigsäure-isoamylesterdihydrochlorid) [A. Wander A.-G.]. Швейц. пат. 314412, 31.01.56

Указанный продукт, обладающий спазмолитич. действием, получают конденсацией изоамилового эфира α-бром-1 (I-фенилуксусная к-та) с β-диэтиламино-этиламино (II) с последующим переводом полученного основания в хлоргидрат. Смесь 136 г I и 357 г тионилхлорида кипятят 3—4 часа до прекращения выделения HCl (газ) и получения прозрачного р-ра. В кипящий р-р прибавляют по каплям 176 г брома, после чего р-р кипятят еще 3 часа. Избыток тионилхлорида отгоняют и к охлажденному остатку прибавляют 250 г изоамилового спирта, после чего снова кипятят 2—3 часа; после охлаждения приливают 2 л воды и экстрагируют эфиром. После промывки эфирной вытяжки, сушки над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отгонки р-рителя и разгонки получают 230—240 г изоамилового эфира α-бром-1, т. кип. 132—138°/5 мм. К 143 г полученного эфира прибавляют по каплям при 10° 116 г II, смесь оставляют на 12 час. Продукт разбавляют 1 л воды и подкисляют на конго разб. HCl (к-та). После обработки углем и фильтрации выделяют свободное основание щелочью. После экстракции р-рителем, сушки Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и отгонки р-рителя основание экстрагируют метилэтилкетонем и в р-р пропускают сухой HCl (газ) до кислой р-ции по

конго. Получают 135—160 г дихлоргидрата, т. пл. 174—176°.

М. Старосельская

61986 П. Процесс выделения оптически активного фенилацетилкарбинола. Оса Санэсука, Накура Киёси [Дайнихон сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 5625, 13.8.55

Раствор, содержащий оптически активный фенилацетилкарбинол (I), напр. культуральную жидкость после получения I ферментативным способом, обрабатывают активированным углем и элюируют поглощенный I органич. р-рителями (ацетон, спирт, бензол, хлороформ, этилацетат).

А. Фрадкин

61987 П. Противоглистны составы, содержащие замещенные дифенилметаны. Крейг (Substituted alkyl-diphenylmethane anthelmintic compositions. Craige Arthur Henry, Jr) [Allied Labs, Inc.]. Пат. США 2744048, 1.05.56

Предлагается вводить в корм домашних животных и птиц в качестве противоглистных средств замещ. дифенилметаны общей ф-лы 2-(ОН)X<sub>n</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-nCH(Alk)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-n(2-ОН)X<sub>n</sub>, где X — симметрично расположенный в обоих фенилах Cl, Br, n = 1—4, Alk — алкил с 1—5 атомами С. При охлаждении влияют 100 ч. конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 28 ч. H<sub>2</sub>O, охлаждают до 0—5°, вносят при размешивании 25,7 ч. n-хлорфенола, через 3 часа прибавляют 4,6 ч. паральдегида, перемешивают 3 часа при 5° и вливают при размешивании в 4—5-кратный объем H<sub>2</sub>O, отделяют осадок, растворяют его в разб. NaOH, размешивают с углем, фильтруют, осаждают HCl-к-той 2,2'-этилидин-бис-(4-хлорфенол). Аналогичные продукты получают конденсацией с пропионовым, масляным и другими альдегидами.

О. Магидсон

61988 П. Стереизомеры цианоктагидрофталинов. Ньюман, Сваминатхан (Stereoisomers of cyano-octahydronaphthalenes. Newman Melvin S., Swaminathan Sambasiva) [The Ohio State University Research Foundation]. Пат. США 2759012, 14.08.56

Добавляют несколько капель водн. р-ра KCN при ~ 0° к р-ру 40 г 1,6-дикето-8α-метил-1,2,3,4,6,7,8,8α-октагидрофталина в 70 мл жидкой HCN; при этом образуется с почти колич. выходом смесь стереоизомеров 1-окси-1-циано-6-кето-8α-метил-1,2,3,4,6,7,8,8α-октидронафталина, т. пл. 115—120° (из CH<sub>3</sub>ОН-эф.), применяемого в синтезе стероидов.

Э. Бамдас

61989 П. Способ получения производных 2-метил-4-циклогексилфенола. Вальтер (Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 2-Methyl-4-cyclohexylphenols. Walter Max) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 317299, 29.12.56

Указанные производные, обладающие сильными противогрибковыми свойствами, получают р-цией 2-метил-4-циклогексилфенола (I) с CH<sub>2</sub>O или параформом (II) и бензилметиламином (III) или его солями с последующим гидрированием продукта р-ции. 193 ч. I растворяют в 500 ч. абс. спирта и смешивают с 121 ч. II, добавляют за 2 часа при кипячении 30 ч. II, кипятят 8 час., спирт отгоняют в вакууме, остаток растворяют в эфире и обрабатывают 400 ч. 3 н. HCl-кислотой, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат, эфир отгоняют и получают 200—250 ч. HCl-соли 2-метил-4-циклогексил-6-(метилбензиламинометил)-фенола в виде желтого масла, который растворяют в 2000 ч. CH<sub>3</sub>ОН и дебензилируют гидрированием в присутствии 20 ч. Pd/C (1 ч. Pd) в присутствии 190 ч. 3 н. HCl-кислоты, осадок отфильтровывают, сушат в вакууме, получают HCl-соль I, т. пл. 200—201° (из CH<sub>3</sub>ОН). Препараты на основе I применяют в виде мазей или порошков на тальке или кизельгуре.

И. Мильштейн

61990 П. Способ получения производных 4-циклогексилциклогексанона. Вальтер (Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 4-Cyclohexyl-cyclohexanons.

Walter Max) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 317298, 29.12.56

Обладающие сильными противогрибковыми свойствами 2-диметиламинометил-4-циклогексилциклогексаноны (I) и его соли получают р-цией 4-циклогексилциклогексанола (II) с  $\text{CH}_2\text{O}$  или его полимером и диметиламином (III) или солью III при повышенной т-ре в р-рителе. 365 г I растворяют в 1 л абс. спирта и смешивают с 82 г HCl-соли III, кипятят 10 час. и одновременно добавляют порциями 30 г параформа, спирт отгоняют, прибавляют 500 мл воды и 500 мл эфира, вода, слой экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , обрабатывают эфирным р-ром HCl-к-ты, отфильтровывают HCl-соль I (соль IV), т. пл. 105° (из сп.-эф.). Препараты на основе I применяют в виде р-ров, мазей или порошков на тальке или кизельгуре. IV подавляет развитие патогенных грибов (Г), паразитирующих на коже животных и людей.

И. Мильштейн

**61991 П.** Замещенные азициклоалканы и их получение. Даймонд, Брус (Substituted azacycloalkanes and process of producing them. Diamond Julius, Bruce William F.) [American Home Products Corp.]. Пат. США 2775588, 25.12.56

Реакцией 4-циано-4-(*м*-метоксифенил)-N-метилазациклопентана (I) с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  и гидролизом полученного продукта 48%-ной HBr (кипчение 17 час.) синтезирован 4-пропионил-4-(*м*-оксифенил)-N-метилазациклопентан, т. пл. 135—136°. Аналогично получены [в скобках указаны т-ра кипения в °C/0,3 мм, *n*<sub>D</sub> (°C) и т-ра плавления в °C пикратов (ПК), йодметилатов (ИМ) и хлоргидратов (ХГ)]: 4-пропионил-[132—136, 1,5302 (26), ИМ, 217—219 (разл.), ХГ, 122—125] и 4-бутирил-[132—133, 1,5300 (26), ПК, 138—140]-4-фенил-N-метилазациклопентаны, а также 2-метил-[135—142, 1,5350 (27,5), ИМ, 183—185] и 3-метил-[133—142, 1,5400 (27), ПК, 164—165 (разл.)]-4-фенил-4-пропионил-N-метилазациклопентаны. Синтезированные соединения являются анальгетиками и образуют с ценициллином водорастворимые соли. К кипящей взвеси 0,217 моля  $\text{NaNH}_2$  в 250 мл эфира постепенно добавляют в атмосфере  $\text{N}_2$  0,181 моля 2-(*м*-метоксифенил)-4-диметиламинобутиронитрила в 250 мл эфира, кипятят 2 часа, приливают по каплям при —25—(—15°) 0,199 моля  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  в 0,1 л эфира, оставляют на ночь при 20°, от р-ра отгоняют эфир, остаток смешивают с 180 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ , нагревают 20 час. при 100° и осаждают ацетонем хлорметилат I, т. пл. 212—213° (разл.), который перегоняют и получают I, т. кип. 150—154°/0,3 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5332, *d*<sub>4</sub><sup>22</sup> 1,062. Э. Бамдас

**61992 П.** Флуорантенкетокислоты и их получение. Бертнер (Fluorantheneoxocarboxylic acids and the production thereof. Burtner Robert R.) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2773091, 4.12.56

Флуорантен (I) ацилируют хлорангидридами или ангидридами двуосновных к-т и получают флуорантенкетокислоты к-ты (II), обладающие холеретич. свойствами. II имеют общую ф-лу  $\text{RCO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  (IIa—г; R—флуорантенил-8, IIa: *n* = 2, IIб: *n* = 3, IIв: *n* = 4, IIг: *n* = 8); получены также  $\gamma$ -кето- $\gamma$ -(флуорантенил-3)-(IIд),  $\alpha$ , $\beta$ -диметил- $\gamma$ -кето- $\gamma$ -(флуорантенил-3)-(IIе)-масляные к-ты и  $\beta$ -этил- $\delta$ -кето- $\delta$ -(флуорантенил-8)-валерьяновая к-та (IIж). Бромируют IIб р-ром  $\text{Br}_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 60° в  $\beta$ -бром- $\gamma$ -кето- $\gamma$ -(флуорантенил-8)-масляную к-лу и дегидробромируют нагреванием в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в  $\gamma$ -кето- $\gamma$ -(флуорантенил-8)-пропановую к-ту, т. пл. 191°; окислением IIб цел. р-ром NaOCl при 90—95° получают флуорантенкетокислоту-8 к-ту, т. пл. 291°, этиловый эфир, т. пл. 89—90° (из петр. эф.). К взвеси 95 г I в 585 г янтарного ангидрида в 0,4 л  $\text{C}_6\text{H}_6$  постепенно добавляют 150 г

$\text{AlCl}_3$ , размешивают 15 мин., кипятят 1 час., оставляют на 15 час., выливают на 1 кг льда с 236 г конц. HCl, отгоняют с паром  $\text{C}_6\text{H}_6$  и получают смесь IIа и IIб, которую очищают пересаживанием из воды, этерифицируют 16 час. кипящим  $\text{CH}_3\text{OH}$  в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и отделяют метиловый эфир (МЭ) IIа, т. пл. 131—131,5° (из этилацетата); эфир гидролизуют спирт. р-ром KOH в IIа, т. пл. ~208° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); р-р охлаждают и получают МЭ IIд, т. пл. 104—105°, который гидролизуют в IIд, т. пл. 184—200° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). К взвеси 65 г ангидрида глутаровой к-ты и 115 г I в 685 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  добавляют при 5—10° 152 г  $\text{AlCl}_3$ , размешивают 3 часа при 0°, оставляют на 15 час. при 20° и выделяют, как описано выше, IIб, т. пл. 173—174° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), МЭ, т. пл. 112° (из этилацетата). Аналогично получают IIв, т. пл. 145—146° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), и IIг, е, ж.

**61993 П.** Способ получения новых производных пиридина. Кёниг, Оффё (Verfahren zur Herstellung eines Pyridinderivates. König Hans-Bodo, Offe Hans-Albert) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 953802, 6.12.56

При конденсации цел. соли дитиоизоникотиновой к-ты (I) с тиокарбонилпикаридом (II) в присутствии цел. в-в образуется 3-меркапто-4-амино-5-( $\gamma$ -пиридил)-1,2,4-триазол или 3-меркапто-6-( $\gamma$ -пиридил)-1,2-дигидро-1,2,4,5-тетразин. Кипятят 10 час. К-соли I с 6,8 ч. II и 300 ч. воды 6—7 час., нейтрализуют 10%-ной HCl, охлаждают до 0°, отсасывают и получают 5,2 г, т. пл. 240° (из сп.), выход 52%. Лекарственные средства. О. Магдас

**61994 П.** Метод получения тиосемикарбазонов пиридинальдегида. Кёниг, Оффё (Verfahren zur Herstellung von Pyridinaldehyd-thiosemicarbazonen. König Hans-Bodo, Offe Hans-Albert) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1008294, 24.10.57

Тиосемикарбазоны пиридинальдегида, имеющие применение как лекарственные в-ва, получают р-цией тригалондиметилпиридинов (I) (напр.,  $\gamma$ -трихлорметили- $\gamma$ -трибромметилпиридина) с тиосемикарбазидом (II). I получают прямым галонированием пикотинов. В качестве р-рителя применяют в-ва, в которых конечный продукт плохо растворим, напр.  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Смесь 19,6 г 4-трихлорметилпиридина (III), 9,1 г II и 100 мл 1 н. HCl (к-та) кипятят в течение 6 час., затем оставляют на 24 часа при ~20°, осадок (А) отфильтровывают, подщелачивают фильтрат 10%-ной NaOH до pH 5—6, с выделившегося масла сливают верхний слой жидкости и масло промывают эфиром 2 раза, затем перемешивают со спиртом и отфильтровывают твердый осадок (Б). Осадки А и Б объединяют, растворяют в 60 мл разб. р-ра NaOH, прибавляют небольшое кол-во угля, фильтруют, фильтрат подкисляют HCl (к-та) до pH 5, отделяют осадок и перекристаллизовывают его из  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Выход 1 г 4-тиосемикарбазона пиридинальдегида (IV), т. пл. 240° (разл.). Аналогично из III и II в пиридине получают IV с выходом 60% теор., т. пл. 240° (разл.). Полученные соединения являются лекарственными в-вами. М. Старосельская

**61995 П.** Способ получения новых производных пиридина. Цервек, Сальковский (Verfahren zur Herstellung neuer Pyrimidinabkömmlinge. Zerkew Werner, Salkowski Heinrich) [Casella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 962608, 25.04.57

2-Метилмеркапто-4,6-диамино-(I) и 4-хлор-2,6-диамино-(II)-пиридины при р-ции с *n*-хлоранилином (III) дают 2-*n*-хлоранилино-4,6-диамино-(IV) и 4-*n*-хлоранилино-2,6-диамино-(V)-пиридины, обладающие диуретич. действием. 0,25 моля I в 585 мл воды и 63 г хлоргидрата III кипятят 4 часа, фильтруют, при-



ливают 150 мл воды, 350 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 75 мл 5 н.  $\text{NaOH}$  и выделяют IV, т. пл. 240—241° (из воды). Смесь 10 г II и 8,9 г III сплавляют при 200° и получают V, т. пл. 150°.

Э. Бамдас  
61996 П. Способ получения пиримидинов. Уайтхед (Process for production of pyrimidines. Whitehead Calvert W.) [Eli Lilly and Co.]. Пат. США 2774760, 18.12.56

Патентуется способ получения замещ. пиримидинов нагреванием соединений, содержащих активную  $\text{CH}_2$ -группу, с эфирами ортомуравьиной к-ты и замещ. мочевиной или тиомочевиной в присутствии щел. катализаторов; этим путем синтезированы 3-циклогексил-5-карбметокси-(I) и 5-ацетил-(II)-урацилы; 3-н-гексил-5-карбметокси-(III), 3-циклогексил-5-карбамил-(IV), 3-н-пропил-5-(N-н-амилкарбамил)-(V), 3-этил-5-(N-н-метоксифенилкарбамил)-(VI), 3-н-гептил-5-(карбонксиморфоллино)-(VII), 3-метил-5-карбметокси-(VIII), 3-β-оксиптил-5-карбметокси-(IX), 3-метоксиптил-5-цианокси-(XII)-цитозины; 4,5-дикарбметокси-(XIII) и 4-метил-5-ацетил-(XIV)-пиримидины. 100 г N-циклогексилмочевины (XV) и 250 мл  $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (XVI) кипятят 12 час. и получают N,N'-бис-(циклогексилкарбамил)-формамидин (XVII), т. пл. 207° [из диметилформамида (XVIII)]. В р-ре 0,05 моля XVII в 0,1 л абс. спирта растворяют при 70° 0,1 моля малонового эфира, отгоняют р-ритель и извлекают эфиром N-циклогексилуреидометиленамалонового эфира (XIX), т-ра плавления 92°. Смесь 0,1 моля XIX, 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 0,11 моля  $\text{CH}_3\text{ONa}$  оставляют на 3 дня, нагревают 6 час. при 80°, выливают на лед, подкисляют  $\text{HCl}$  и отделяют I, т. пл. 282° (из сп.). Аналогично из мочевины, XVI и ацетоксусного эфира получают уреидометиленацетоксусный эфир, т. пл. 194—195°, превращаемый действием р-ра  $\text{KOH}$  (5 дней, 20°) в II, т. пл. 295° (из сп.). 17,4 г N-н-гексилтиомочевины, 29,6 г XVI и 8,5 г  $\text{CNCH}_2\text{COOH}$  оставляют на 48 час., упаривают досуха, остаток обрабатывают (72 часа, 20°) 10,8 г  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в 0,2 л спирта и выделяют III, т. пл. 200° (из сп.). Аналогично из XV и XVI получают 1,3-дициклогексилкарбамилформамидин, т. пл. 270°, превращаемый нагреванием с  $\text{CH}_3\text{CNCOOH}$  в спирте в циклогексилуреидометиленацетатамид, т. пл. 242°, циклизующий спирт. р-ром  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (72 часа, 20°) в IV, т. пл. 245° (из XVIII); из  $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$  и  $\text{CNCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  синтезируют N-циан-ацетил-н-амиламин, т. пл. 53°, который кипячением с XVI и н-пропилмочевиной превращают в N-пропилуреидометиленацетатил-н-амиламин, т. пл. 174° [из этилацетата (XX)], циклизующий в V, т. пл. 178° (из сп.-XX); сходными путями получают этилуреидометиленацетатанилидин, т. пл. 187° (из сп.) и VI, т. пл. 264° (из сп.-XVIII); н-гептилуреидометиленацетатилморфоллин, т. пл. 121—122° (из XX) и VII, т. пл. 160° (из сп.-XX); этиловый эфир (ЭЭ) метил-[(т. пл. 156° (из XX)], ЭЭ бензил- и метилового эфира β-оксиптил-[(т. пл. 159—160° (из XX)]-уреидометиленацетоксусных к-т, циклизующихся в VIII, т. пл. 230,5° (из сп. XVIII), XI, т. пл. 182° (из сп.-XVIII) и IX, т. пл. 195,5° (из сп.); метоксиптилуреидометиленамалононитрил, т. пл. 158°, и X, т. пл. 228° (из сп.); а также XII, т. пл. 234° (разл.), XIII, т. пл. 154° (из XX) и XIV, т. пл. 200° (разл.).

Э. Бамдас  
61997 П. Способ получения производных 2-гидразинопиримидина. Шпенниг, Хензель (Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 2-Hydrazinopyrimidins. Spänig Hermann, Hensel Hans Ruprecht) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 955507, 3.01.57

При кипячении, 8 час., взвеси Na-производных 5-арилазо-2-меркаптопиримидинов (арил —  $\text{C}_6\text{H}_5$  или  $\text{n-C}_6\text{H}_4$ ) с  $\text{ClCH}_2\text{COOCH}_3$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  образуются метило-

вые эфиры соответствующих (5-арилазопиримидил-2)-меркаптоуксусных к-т, т. пл. 85—86° и 136°, которые при нагревании, 5 час., с спирт. р-ром  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  превращаются в 5-фенилазо- (т. пл. 210—211°) и 5-(n-хлорфенилазо)- (т. пл. 212°)-2-гидразинопиримидины.

Э. Бамдас  
61998 П. Пиперазины со спазмолитическими свойствами. Балцли, Айд, Лорц (Spasmolytic piperazines. Baltzly Richard, Ide Walter S., Lorz Emil) [Burroughs Wellcome & Co, U.S.A., Inc.]. Пат. США, 2742472, 17.04.56

Предлагаются четвертичные соли производных пиперазина общей ф-лы  $[\text{R}-\text{CONCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}')\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{X}$

(R — фенилциклогексил, 9-ксантенил; R' и R'' — алкилы  $\text{C}_2$ —5; X — анион нетоксич. к-ты). Соединения обладают атропиноподобным действием. 1-Фенилциклогексанкарбоную к-ту превращают  $\text{SOCl}_2$  в хлорангидрид (т. кип. 127°/2—3 мм), который (7,4 г) смешивают в бензоле с 6,6 г метилпиперазина (I), слабо кипятят 10 час., охлаждают, прибавляют воду и извлекают эфиром. Эфирный слой обрабатывают разб.  $\text{HCl}$  и щелочью выделяют 9,2 г N'-метилпиперазида 1-фенилциклогексанкарбоновой к-ты (II), т. пл. 96—98°, хлоргидрат, т. пл. 268°. В ацетоне II с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  дает йод-этилат, т. пл. 206° (сп.-эф.); йодизопропилат, т. пл. 172°. Хлорангидрид 9-ксантенкарбоновой к-ты с I при 1-час. кипячении в бензоле дает N'-метилпиперазид 9-ксантенкарбоновой к-ты, хлоргидрат, т. пл. 266°; йодэтилат 244° (разл.); йодизопропилат, т. пл. 256° (разл.). Аналогично получают йодэтилат N'-этилпиперазида 9-ксантенкарбоновой к-ты, т. пл. 245—246°.

О. Магидсон  
61999 П. Производство ксантена. Краудер, Гилберт, Ничка (Manufacture of xanthene. Growder John A., Gilbert Everett E., Nychka Henry R.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2783246, 26.02.57

Для получения ксантена (I) способом, применимым в производственных масштабах, 25 ч. новолоса, полученного конденсацией 6 молей фенола и 5 молей  $\text{CH}_2\text{O}$ , растворяют в 50 ч. фенола, добавляют 16,7 ч.  $\text{P}_2\text{O}_5$  или 40 ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , быстро нагревают до 185°, затем 7 час. при 300°, отгоняют при 185° фенол, остаток перегоняют с перегретым паром или растворяют в эфире и извлекают 10—15%-ным р-ром  $\text{NaOH}$  I, выход 81,3—84,4%; или 3 ч. 2,2'-диоксидифенилметана, 6 ч. фенола и 0,69 ч. 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  нагревают 144 часа при 200°, перегоняют и получают I. Приведена схема производственной установки.

Э. Бамдас  
62000 П. Новые пуриновые соединения из 6-хлорпурина. Хитчингс, Эллион (Novel purine compounds from 6-chloropurine. Hitchings George H., Elion Gertrude B.) [Burroughs Wellcome & Co. (U.S.A.) Inc.]. Пат. США 2746961, 22.05.56

Предложены способы получения 6-хлорпурина (I) и его производных, являющихся промежуточными продуктами в синтезе лекарственных в-в. I получают: 1) нагреванием гипоксантина (II) с фосфорилхлоридом (III) при т-ре выше т-ры кипения III, но ниже 200°, в течение 2—5 час.; 2) к III прибавляют 1—10% воды и нагревают с II в запаянном сосуде при т-ре 140—200° в течение 8 час.; 3) II кипятят с III в присутствии N,N'-диметиланилина (IV) в течение 1—5 час. Примеры. а) Смесь из 5 г II, 1 г IV и 100 мл III кипятят 2 часа. II постепенно растворяется. Реакционную смесь упаривают до небольшого объема в вакууме. Остаток обрабатывают небольшим кол-вом эфира, и I выделяют растворением в  $\text{CH}_3\text{OH}$ . б) Смесь из 2 г II и 20 мл III нагревают в запаянной трубке при 160° 5 час. Смесь упаривают до небольшого объема в вакууме и выливают на лед.

Прибавлением  $\text{NH}_4\text{OH}$  доводят pH р-ра до 5, причем образуется осадок, содержащий I, который выделяют выпариванием осадка горячим ацетоном. в) К смеси из 8 г II и 48 мл III прибавляют 2,5 мл воды, нагревают в запаянной трубке при  $165^\circ$  6 час. Смесь упаривают как указано выше, выливают на лед и I выделяют с помощью эфира. Для получения 6-метоксипурина к р-ру метилата Na из 1,15 г Na в 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют 7,35 г I; смесь нагревают в запаянном сосуде при  $100^\circ$  3 часа. По охлаждении прибавляют 200 мл эфира и осадок отфильтровывают. Фильтрат доводят до pH 5 спиртом. HCl и собирают образовавшийся 6-метоксипурин. Его суспендируют в 75 мл воды, доводят pH до 5 с помощью  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Смесь охлаждают и фильтруют, осадок сушат при обычной т-ре, т. пл.  $195-196^\circ$ . К 30 г фенола прибавляют 1 г Na. По растворении прибавляют 6 г I. Смесь нагревают на паровой бане 6 час., охлаждают, разбавляют 900 мл абс. эфира для удаления избытка фенола. Осадок полученного неочищ. 6-феноксипурина фильтруют и промывают эфиром; затем растворяют в 50 мл воды, прибавив щелочь; фильтруют, pH доводят до 5 с помощью  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; по охлаждении получают 2,7 г 6-феноксипурина. Таким же способом получают и другие 6-замещ. пурины. Л. Михельсон

**62001 П.** 7-замещенные аминобенз-(с)-акридин и их соли. Эллелер, Шорт, Салливан (7-substituted amino-benz (c) acridines and salts thereof. Elslager Edward F., Short Franklin W., Sullivan Marie-Jo) [Parke, Davis & Co.]. Пат. США 2773064, 4.12.56

Ацилированием 7-( $\omega$ -( $\beta$ -оксиэтиламино)-алкиламино)-бенз-(с)-акридинов (Ia-v), получаемых аминированием 7-хлорбенз-(с)-акридина (II)  $\omega$ -( $\beta$ -оксиэтил)-алкиламинами [что показано на примере синтеза 7-( $\epsilon$ -этил- $\beta$ -оксиэтиламино)-амиламинобенз-(с)-акридина (III)] получены амфотерные 7-замещ. аминобенз-(с)-акридины (IVa-g), (Va-v), (VIa-v) и 40 в-в аналогичного строения, для которых не указаны константы. Смесь 480 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 220 г



Ia  $\text{R}=\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , б  $\text{R}=\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , в  $\text{R}=\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , II  $\text{R}=\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , IV  $\text{R}=\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ ; а  $\text{R}'=\text{CH}_3\text{CO}$ , б  $\text{R}'=\text{n-C}_4\text{H}_9\text{CO}$ , в  $\text{R}'=\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{CO}$ , г  $\text{R}'=\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ; V  $\text{R}=\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ ; а  $\text{R}'=\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ , б  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ , в  $\text{R}'=\text{CH}_3\text{CO}$ ; VI  $\text{R}=\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ ; а  $\text{R}'=\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ , б  $\text{R}'=\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , в  $\text{R}'=\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{CO}$ .

N-( $\epsilon$ -броманил)-фталимида и 2 л ксилола кипятят 18 час., добавляют 1 моль  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , отгоняют р-рители, продукт извлекают  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , гидролизуют 20%-ной HCl и выделяют  $\epsilon$ -(этил- $\beta$ -оксиэтиламино)-амиламин (VII), т. кип.  $103-150^\circ/1,5$  мм,  $n_D^{25}$  1,4870. К нагретой смеси 10 г II и 40 г фенола добавляют 6,7 г VII, нагревают 2 часа и выделяют III. Смесь 5 г дихлоргидрата (DXH) Ia и 50 мл  $\text{CH}_3\text{COCl}$  нагревают 7 час. при  $100^\circ$ , разбавляют эфиром и получают DXH IVa, полуидриат, т. пл.  $135-145^\circ$ . Аналогично получают DXH (указаны в-во и т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ) IVb, 157-165 (дигидрат); IVv, 175-180 (моногидрат); IVg, 80 (разл.); Va, 120 (1,5-гидрат); Vb, 170 (разл., дигидрат); Vv, 175-176 (моногидрат); VIa, 80 (разл., 0,25-гидрат); VIb, 142-144 (разл., 1,5-гидрат); VIv, 185-186 (2,5-гидрат). Э. Бамдас

**62002 П.** 4-аралкилморфолоны-3 и 4-аралкилгомоморфолоны-3. Серри (4-aralkyl-3-morpholones, 4-aralkyl-3-homomorpholones and their preparation. Surrey Alexander R.) [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2771468, 20.11.56

Амиды N-аралкил-N-оксиалкилалилоидальных к-т (получаемые р-цией аралкиламиноалканолов (AAA) с хлорангидридами хлоралкановых к-т) циклизуются

в присутствии щел. катализаторов в 4-аралкилморфолоны-3 или -гомоморфолоны-3, обладающие анальгетич. и антипиретич. свойствами, что показано на примерах получения морфолонов общей ф-лы  $\text{RR}'(\text{CH}_2)_n\text{N}-\text{NYOCH}_2\text{CO}$  (Ia-m), (IIa, б), (III), (IVa-e) и

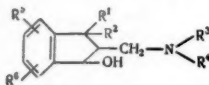
(V). Гидрируют соответствующие анилы, или конденсируют аминокислоты с аралкилхлоридами и получают исходные AAA,  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , где [в скобках указаны т-ра плавления в  $^\circ\text{C}$  (испр.) основания и его хлоргидрата (XG)]:  $\text{R}-4-\text{CH}_3\text{O}$  (38-39, 112,2-113,6);  $\text{R}-4-(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$  (75-76, 134,9-135,4);  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5$  (63-63,6, 103-104,6);  $\text{R}-\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}$  (67-68,2, 134,2-138,2);  $\text{R}-\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{O}$  (51,9-55, 144-145,5);  $\text{R}-4-\text{n-C}_4\text{H}_9$  (-, 146,6-147,5);  $\text{R}-2-\text{Cl}$  (-, 135,2-136,9);  $\text{R}-4-\text{Cl}$  (т. кип. 126-131/0,7 мм, 172,7-173,8);  $\text{R}-4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (80,9-83,3, 129,4-132,2);  $\text{R}, \text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , где  $\text{R} + \text{R}' = 3,4-\text{CH}_2\text{O}_2$ ,  $n = 2$  (62,6-64,4, 152-152,6);  $\text{R}-3-\text{Cl}$ ,  $\text{R}'-4-\text{Cl}$ ,  $n = 2$  (-, 145,9-148,1);  $\text{R}-2-\text{Cl}$ ,  $\text{R}'-4-\text{Cl}$ ,  $n = 2$  (62-62,8, 184,7-186,7);  $\text{R}-2-\text{Cl}$ ,  $\text{R}'-4-\text{Cl}$ ,  $n = 3$  (т. кип. 150-155/0,5 мм);  $\text{R}-3-\text{Cl}$ ,  $\text{R}'-4-\text{Cl}$ ,  $n = 3$  (т. кип. 165-172/0,6-0,8 мм) и 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{NHCNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  [XG, т. пл. 152,4-154,2 (испр.)]. К смеси 44 г 2-(2,4-дихлорбензиламино)-этанол, 0,5 л воды, 8 г NaOH и 0,2 л  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  добавляют (35 мин., 5') 22,8 г  $\text{CH}_2\text{ClCOCl}$ , размешивают при  $20^\circ$  и выделяют N-(2,4-дихлорбензил)-N-(2-оксиэтил)-хлорацетамид (VI), выход 46,5 г, т. пл. 102,8-105° (испр. в  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ). Аналогично получают [в скобках указаны т. пл. в  $^\circ\text{C}$  (испр.)] N-(4-бензил)- (85,3-87,9), N-(4-изопропилбензил)- (85,8-87,2), N-(4-хлорбензил)- (76-77,2), N-(4-нитробензил)- (117,9-120,1), N-3,4-метилendioксибензил)- (92,5-95,2), N-(4-этоксibenзил)- (65,3-66,9)-N-(2-оксиэтил)-хлорацетамиды, и N-3,4-дихлорбензил-N-(2-оксиизопропил)- (83,3-86,9) и N-(2,4-дихлорбензил)-N-(3-оксиизопропил)- (84-86 (не испр.))-хлорацетамиды. Р-р 443 г VI в 3 л абс. спирта и 98 г KOH размешивают 3 часа при  $\sim 20^\circ$  и выделяют Ia, т. пл.  $95,2-95,8^\circ$  (испр., из бзл.- $\text{n-C}_5\text{H}_{12}$ ). Аналогично синтезированы 4-аралкилморфолоны выпариванием общей ф-лы [указаны т-ра плавления в  $^\circ\text{C}$  (испр.) или т-ра кипения в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ ]: Ib, 138,8-139,6; Iv, > 69,2 (разлагается); Ig, 157/0,8; Id, 140-142/0,4; Ie, 48,2-49; Im, 60,5-68; Iz, 48,8-52,9; In, 86,3-90,2; Ik, 125/0,7; Il, 155/0,04; Iu, 109,5-111,6; Ia, 77,3-85,3; IIb, 68-70,9; III, 83,7-86,8; IVa, 90,1-91,8; IVb, 85,8-88,4; IVc, 83,4-85,8; IVg, 66,9-70,4; IVd, 80-82,2; IVe, 80,6-82,8; V, 81,2-83,5. В дальнейшем указаны, соответственно, заместители и их положение в синтезированных соединениях: I,  $n = 1$ , Y- $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ; необозначенные R везде H; а R-2-Cl, R'-4-Cl; б R'-4-NO<sub>2</sub>; в R-3-Cl, R'-4-Cl; г R'-4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH; д R'-2-Cl; е R'-4-Cl; ж R'-4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O; з R'-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O; и R+R' = 3,4-O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; к R'-H; л R-R'-CH<sub>2</sub>O; м R-2-Cl, R'-6-Cl; II,  $n = 1$ , Y- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ; а R-3-Cl, R'-4-Cl; б R-2-Cl, R'-4-Cl; III,  $n = 2$ , Y =  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ; R-2-Cl, R'-4-Cl; IV,  $n = 1$ , Y =  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ; а R-2-Cl, R'-4-Cl; б R'-4-CH<sub>3</sub>O; в R'-4-Cl; г R' = H; д R+R' = O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; е R-3-Cl, R'-4-Cl; V  $n = 1$ , Y =  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , R-2-Cl, R'-4-Cl. Восстановливают Iб над Pd/C и выделяют 4-(4-аминобензил)-морфолон-3, т. пл. 112,4-115° (испр. из бзл.). Э. Бамдас

**62003 П.** Способ получения терапевтически ценных 1-замещенных 2-аминометилданола-3. Рихтер, Шенк (Verfahren zur Herstellung therapeutisch wertvoller 1-substituierter 2-Aminomethylindanole-3). Richter Helmer, Schenck Martin) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 946800, 9.08.56

Для получения 1-замещ. 2-аминометилданола-3(3) общей ф-лы (I), где R<sup>1</sup> - алкил, фенил, R<sup>2</sup> - H, алкил, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> - H, алкил или вместе с N - гетероцикл (пирролидин, пиперидин, морфолин), R<sup>5</sup> и R<sup>6</sup> - H, алкил,



алкоксигруппы, расположенные у разных атомов С, восстанавливают преимущественно каталитически соответствующие инданолы (3). Соединения эти обладают возбуждающим, аналептич. действием на центральную нервную систему без побочных явлений. Восстанавливают 3 г хлоргидрата 1-фенил-2-диметил-



аминометилинданола (3), полученного по Манниху из 1-фенилинданола (3),  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ , в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 3 мл конц. соляной к-ты с Pd/C при нормальных условиях 3 часа. Полученное основание перекристаллизовывают из  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ . Т. пл. 110–112°, хлоргидрат, т. пл. 235–237°. Из 3,8 г неочищ. хлоргидрата 1-метил-2-пиперидинометилинданола (3) в 60 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  с 0,75 г 10% Pd/C с добавлением 0,75 мл р-ра  $\text{PdCl}_2$ , содержащего 0,75 мг Pd, в течение 5 час. получают 65% хлоргидрата 1-метил-2-пиперидинометилинданола (3), т. пл. 219–221,5°. Аналогично образуются хлоргидраты: 1-фенил-2-пиперидинометилинданола (3), выход 68%, т. пл. 202,5–205°; 1-фенил-2-диметиламинометил-5-метилинданола (3), выход 71%, т. пл. 238–241°; 1,1-диметил-2-диметиламинометилинданола (3), выход 77%, т. пл. 266–268°.

О. Магидсон  
62004 П. 4-Арилзамещенные 5-ацилимино- $\Delta^2$ -1,3,4-тиадиазолин-2-сульфиды и метод их получения. Янг, Вуд, Маллер (5-acylimino-4-mononuclear-aryl-substituted- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazoline-2-sulfides and method of preparing the same. Young Richard W., Wood Kathryn H., Muller Melinda J.) [American Cyanamid Co.] Пат. США 2783238, 26.02.57

Предложен синтез 4-R-5-ацетилимино-2-бензилмеркапто- $\Delta^2$ -1,3,4-тиадиазолинов (Ia-г, где a R- $\text{C}_6\text{H}_5$ ; б R- $n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ; в R- $n\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ; г R- $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ), являющихся промежуточными продуктами в синтезе ценных сульфамидных препаратов. К р-ру 7,4 г ацетил-изотиоцианата в 75 г толуола добавляют 20 г 3-фенилбензидитиокарбазата, кипятят 6 час., отгоняют р-ритель и получают Ia, т. пл. 101–102° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); аналогично синтезируют Ib, т. пл. 107–108° (из сл.); Ic, т. пл. 91–92° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и Id, т. пл. 88–89° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

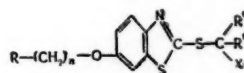
Э. Бамдас  
62005 П. 4-Арилзамещенные 5-ацилимино- $\Delta^2$ -1,3,4-тиадиазолин-2-сульфонамиды. Янг, Маллер (5-acylimino-4-mononuclear-aryl-substituted- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazoline-2-sulfonamides. Young Richard W., Muller Melinda J.) [American Cyanamid Co.] Пат. США 2783239, 26.02.57

Пропусканием  $\text{Cl}_2$  при 0–30° в р-ры или взвеси 4-R-5-ацетилимино-2-бензилмеркапто- $\Delta^2$ -1,3,4-тиадиазолинов в 33%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и последующим аминированием продуктов жидким  $\text{NH}_3$  синтезированы 4-R-5-ацетилимино- $\Delta^2$ -1,3,4-тиадиазолин-2-сульфонамиды, где (в скобках указана т. пл.) R- $\text{C}_6\text{H}_5$  (249–250 (из  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ )); R- $m\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (239–240 (из сл.)); R- $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (230–232 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ )), являющиеся хорошими На-уретич. средствами.

Э. Бамдас  
62006 П. Производные меркаптобензотиазола. Стейгер (Mercapto benzothiazole compounds. Steiger Norbert) [Hoffmann-La Roche Inc.] Пат. США 2777853, 15.01.57

Р-цией Na-производных 2-( $\alpha$ -галогидалкилмеркапто)-6-оксibenзотиазолов с диалкиламиноалкилхлоридами или галогидрированием 2-алкилмеркапто-6-алкоксibenзотиазолов  $\text{ClSO}_3\text{H}$  и последующим гидролизом и аминированием продукта синтезированы фунгициды (Ia-ж) и амебоцидные (IIa-и) производные меркап-

тобензотиазола, а также 2-(2-хлорэтилмеркапто)-6-( $\beta$ -диметиламиноизопропокси)-бензотиазол (III). Этилируют 2-меркапто-6-этоксibenзотиазол (IV)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  в щел. среде, продукт окисляют 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  в 2-этилсульфонил-6-этоксibenзотиазол (V), который хлорируют  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  при 20° и получают 2-( $\alpha$ -хлорэтилмеркапто)-6-этоксibenзотиазол (VI), т. пл. 62–64° (из сл.). В 0,2 л  $\text{ClSO}_3\text{H}$  вносят при 5–10° 45 г VI, размешивают 2 часа при 20°, выливают на лед, продукт растворяют при 50° в 50 мл 40%-ного р-ра NaOH, подкисляют и получают 2-( $\alpha$ -хлорэтилмеркапто)-6-оксibenзотиазол (VII), т. пл. 126–128°. К взвеси 0,1 моля VII в 350 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  добавляют 0,15 моля  $\text{CH}_3\text{ONa}$  и 0,1 л  $\text{CH}_3\text{OH}$ , отгоняют р-ритель до повышения т-ры до 132°, вносят при 50° 0,15 моля  $\beta$ -(N-пиперидил)-этилхлорида, кипятят 3,5 часа, приливают при 80° 20 мл 40%-ного р-ра NaOH в 150 мл воды и выделяют Ia, т. кип. 205–213°/0,02 мм, хлоргидрат (XG), т. пл. 165–168°; аналогично получают Ib, XG, т. пл. 183–185° (из сл.-этилацетат-эф.); Ic, т. кип. 186–190°/0,01 мм, XG, т. пл. 143–145° (из сл.-этилацетат); Id, XG, т. пл. 175°; Id, цитрат, т. пл. 130–132° (из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ );



Ia R = N-пиперидил, R' = H, R'' =  $\text{CH}_3$ , n = 2, X = Cl; б R = N-пиперидил, R' = H, R'' =  $\text{CH}_3$ , n = 2, X = Cl; в R =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , R' = H, R'' =  $\text{CH}_3$ , n = 3, X = Cl; г R =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , R' = H, R'' =  $\text{CH}_3$ , n = 2, X = Cl; д R =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , R' =  $\text{CH}_3$ , R'' =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , n = 2, X = Cl; е R =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , R' = H, R'' =  $\text{CH}_3$ , n = 2, X = Cl; ж R =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , R' = H, R'' =  $\text{CH}_3$ , n = 2, X = Br; IIa-и R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' = H, n = 2, X = Cl; а R' = H; б R' =  $\text{CH}_3$ ; в R' =  $n\text{-C}_2\text{H}_5$ ; г R' =  $n\text{-C}_2\text{H}_5$ ; д R' =  $n\text{-C}_2\text{H}_5$ ; е R' =  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; ж R' =  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; а R' =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ; б R' =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ; в R' =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ; г R' =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ; д R' =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ; е R' =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ; ж R' =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$

Ie, XG, т. пл. 164–166°. 91 г V и 0,3 л 48%-ной HBr размешивают 8 час. при 93–95°, отделяют при 10° осадок, кристаллизуют из водн. спирта, кипятят 6 час. с 250 мл конц. HBr, смесь разбавляют 30%-ным р-ром соли, фильтруют, продукт растворяют при 70° в 1,5 л воды, подщелачивают, р-р подкисляют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и отделяют 2-( $\alpha$ -бромэтилмеркапто)-6-оксibenзотиазол, который превращают (см. выше) в Iж, XG, т. пл. 162–163°. Метилируют IV  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ , продукт превращают (см. VI) в 2-хлорметилмеркапто-6-этоксibenзотиазол, т. пл. 108–110°, который гидролизуют 94%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 2-хлорметилмеркапто-6-оксibenзотиазол, т. пл. 117–119° и аминировать в IIa, т. пл. 53°, XG, т. пл. 162°, цитрат, т. пл. 150° (из ацетон-сл.), бромметилат, т. пл. 175°. Аналогично получают (указаны в-во и т. кип. в °C/мм или т. пл. в °C) IIб, XG, 170–171 (из ацетон-сл.), цитрат, 142–143 (из сл.); IIв, XG, 157–159; IIг, цитрат, 118–120 (из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ); IIд, XG, 143 (из ацетон-сл.); IIе, XG, 143–144 (из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), цитрат, 138–139 (из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ); IIж, XG, 139–140 (из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ); цитрат, 135 (из сл.); IIз, дититрат, 130–134 (из ацетон-сл.). Смесь 225 г IV в 0,1 л воды, 0,2 л 40%-ного р-ра NaOH, 205 г n-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Cl и 0,4 л спирта кипятят 1 час, отгоняют спирт, остаток размешивают с водой и получают 2-(n-хлорбензилмеркапто)-6-этоксibenзотиазол (VIII), т. пл. 70°; 163 г VIII, 1 л спирта и 150 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  кипятят 8 час. и получают 2-(n-хлорбензилсульфонил)-6-этоксibenзотиазол, т. пл. 168–169°, из которого действием  $\text{SOCl}_2$  получают 2-( $\alpha$ -хлор)-n-хлорбензилмеркапто-6-оксibenзотиазол, превращаемый в IIи, XG, т. пл. 236° (из ацетон-сл.). Из VII и диметиламиноизопропилхлорида получают III, т. кип. 178–181°/0,01 мм, XG, т. пл. 168–170° (из сл.-этилацетата).

Э. Бамдас  
62007 П.  $\Delta^4$ -Прегнены. Бернштейн, Ленхард ( $\Delta^4$ -pregnenes. Bernstein Seymour, Len-

hard Robert Herman) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2773080, 4.12.56

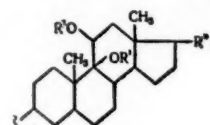
Патентуется способ получения 9α-фтор-(Ia) и 9α-хлор-(Ib)-Δ<sup>4</sup>-прегнентетрол-11β,16α,17α,21-дионов-3,20 и 16α,21-диацетатов Ia, Ib (IIa, IIb) и 9α-бром-Δ<sup>4</sup>-прегнентетрол-11β,16α,17α,21-диона-3,20 (III), обладающих физиологич. действием, подобным действию ацетата 9α-фтороксикортизона. 0,7 г 21-ацетата Δ<sup>4</sup>,9(11)-прегнатиенол-21-диона-3,20, 0,5 г Os(OH)<sub>4</sub>, 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и 5 мл C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N оставляют на 18 час. при 20°, приливают 35 мл воды, 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 23 мл CH<sub>3</sub>OH, 3,58 г Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и 3,58 г KHSO<sub>3</sub>, размешивают, добавляют 150 мл CHCl<sub>3</sub>, размешивают 0,5 часа и из органич. слоя выделяют 21-ацетат (III) Δ<sup>4</sup>,9(11)-прегнатиентриол-16α,17α,21-диона-3,20 (IV), выход 0,42 г, т. пл. 195—197,5° (из ацетон-петр. эф.). Смесь 325 мг III, 20 мл C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N и 2 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O оставляют на 3 дня, выливают в воду и получают 16α,21-диацетат IV (V), выход 0,33 г, т. пл. 194—195°. 0,5 г V в 20 мл диоксана и 4 мл воды обрабатывают 0,31 г N-бромацетамидом и 2 мл 10%-ной HClO<sub>4</sub> через 15 мин. добавляют избыток Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и воды и извлекают CHCl<sub>3</sub> IIb, выход 0,31 г, т. пл. 125—126° (разл., из ацетон-петр. эф.), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +76° (CHCl<sub>3</sub>). 0,36 г V в 25 мл CHCl<sub>3</sub> или спирта и 1 мл HF оставляют на 2 часа при -10° и выделяют IIa, выход 123 мг, т. пл. 237,5—238,5° (из ацетон-петр. эф.), [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> +70° (CHCl<sub>3</sub>). Из р-ра V в CHCl<sub>3</sub> и HCl (4,5 часа, 0°) получают IIb, т. пл. 214,5—215,5° (из ацетон-петр. эф.), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +76° (CHCl<sub>3</sub>). Из метанольного р-ра IIa, IIb обычным путем в атмосфере N<sub>2</sub> выделяют Ia, т. пл. 257—260° (разл.), [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> +90° (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N), и Ib, не плавится до 400°.

Э. Бамдас  
62008 II. Промежуточные продукты для синтеза стероидов. Ньюман, Сваминатхан (Steroid intermediates. Newman Melvin S., Swaminathan Sambasiva) [The Ohio State University Research Foundation]. Пат. США 2759013, 14.08.56

1-Окси-1-циано-6-этоксид-8α-метил-1,2,3,7,8,8а-гексагидронафталин (I) дегидрируется при нагревании с POCl<sub>3</sub> и C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N в 1-циано-6-этоксид-8α-метил-3,7,8,8а-тетрагидронафталин (II), гидролизующийся при кипячении, 8 час., с водно-спирт. р-ром NaOH в 6-кето-8α-метил-3,4,6,7,8,8а-гексагидронафталинкарбоную-1 к-ту, т. пл. 133,5—134,5° (из сп.). При нагревании II с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, ортомуравиновым эфиром (III) и спирт. HCl получается нитрил, т. кип. 105—109°/0,2 мм, гидролизующийся в 6-кето-8α-метил-1,2,6,7,8,8а-нафталинкарбоную-1 к-ту, т. пл. 159° (из сп.). 43,2 г 8α-метил-1,6-дикето-1,2,3,4,6,7,8, 8а-октагидронафталина, 36 мл абс. спирта, 41 г III, 240 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и 8 мл 5%-ной спирт. HCl кипятят 2 часа, нейтрализуют спирт. щелочью и извлекают эфиром 1,2,3,7,8,8а-гексагидро-6-этоксид-8α-метил-1-кетонафталин (IV), т. пл. 102°/0,7 мм, n<sub>D</sub><sup>24</sup> 1,5257. К 99 г KCN в 160 мл спирта последовательно добавляют при 0° 90 мл CH<sub>3</sub>COOH и р-р 24,7 г IV в 0,1 л спирта, размешивают 3 часа при 0°, приливают 480 мл воды и отделяют I, выход 13 г, т. пл. 155—158° (из эф.). К р-ру 42 г I в 175 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N приливают по каплям 34 мл POCl<sub>3</sub>, смесь оставляют на 20 час. при 20°, нагревают 2 часа при 100°, выливают на лед, подкисляют конц. HCl и извлекают эфиром II, выход 25 г, т. кип. 125—130°/0,2 мм; или 2,4 г I, 60 мл C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N и 1,5 мл POCl<sub>3</sub> нагревают 1,5 часа при 130—150° и получают (см. выше) II. Аналогично получают 1-циано-6-алкокси-8α-метил-3,7,8,8а-тетрагидронафталин, где алкил-CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и т. п.

Э. Бамдас  
62009 II. Гидролиз (ацидозис) эпиксистероидов. Марлатт, Хана, Мак-Интош, Левин (Hydrolysis of oxidosteroids. Marlatt Paul E., Hanze Arthur R., McIntosh A. Vern, Jr., Levin Robert H.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2752365, 26.06.56

9,11-диацилостероидные соединения ф-лы (I), R — кето-, или ацилостероидная R' — остаток



C<sub>1</sub> — C<sub>8</sub> и R'' — радикал C<sub>1</sub> — C<sub>8</sub>, содержащий C, H и O, получают р-цией соответствующих 9,11-эпокси-соединений с ангидридами к-т, в присутствии SnCl<sub>4</sub> как катализатора. Бромированием гексеноина (II) получают 11,23-дибром-II, который при обработке метилином превращается в 23-бром-Δ<sup>9(11)</sup>-22-изоаллоспиростен-3β-ол-12-он (III). Воздействием Zn в CH<sub>3</sub>COOH с последующим восстановлением по Кижнеру-Вольфу III превращают в Δ<sup>9(11)</sup>-22-изоспиростен-3β-ол, из которого при обработке горячим (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и окислением CrO<sub>3</sub> получают 3β-ацетоксид-Δ<sup>9(11)</sup>,16-аллопрегнатиен-20-он (IV). Избирательное восстановление IV над Pd и обработка продукта р-цией надбензойной к-той приводит к 3-ацетоксид-9α,11α-эпоксиаллопрегнатиен-20-ону (V). К охлажд. (от -5° до +5°) р-ру 5 г метилового эфира 3β-ацетоксид-9α,11α-эпоксиаллопрегнатиен-20-ону 300 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O прибавляют 15 капель SnCl<sub>4</sub>, размешивают 45 мин. и выливают в 2 л смеси воды и льда; получают метиловый эфир 3,9,11-триацетоксид-9α,11α-эпоксиаллопрегнатиен-20-ону. Аналогично из V, метиловых эфиров 3β-оксид-9α,11α-эпоксиаллопрегнатиен-20-ону, 3α-ацетоксид-9,11-эпоксиэтиохолановой и 3-кето-9α,11α-эпоксиэтиохолановой к-т, 3β-ацетоксид-9α,11α-эпокси-22-изоаллоспиростана и 9,11-эпоксиаллопрегнатиен-3,20-диона получают соответственно 3,9,11-триацетоксид-9α,11α-эпокси-22-изоаллоспиростан-20-он, метиловый эфир 3,9,11-триацетоксид-9α,11α-эпокси-22-изоаллоспиростана и 9,11-эпокси-22-изоаллоспиростана, метиловый эфир 3,9,11-триацетоксид-9α,11α-эпокси-22-изоаллоспиростана и 9,11-эпокси-22-изоаллоспиростана, метиловый эфир 3-кето-9,11-диацилостероидной к-ты, 3,9,11-триацетоксид-22-изоаллоспиростана и 9,11-диацилостероидной к-ты.

А. Травин  
62010 II. Амниная соль пенициллина. Ханслик (Amine salt of penicillin. Hanslick Roy S.) [American Home Products Corp.]. Пат. США 2742465, 17.04.56  
Патентуется соль пенициллина с (α-бензоил-бензил)-N-метиламином C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH(NHCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (I). Растворяют 21 г бензила в 100 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, содержащих 3,4 г CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, гидрируют с 2 г 5%-ного Pd/C, фильтруют, отгоняют C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, прибавляют эфир, осаждают сухим HCl хлоргидрат I. Растворяют 2,2 г хлоргидрата I в 75 мл воды и при перемешивании прибавляют 3,7 г К-пенициллина-G, отделяют осадок, промывают водой и высушивают, т. пл. 147°.

О. Магидов  
62011 II. Метод получения циклических три- и гексапептидов. Брокман (Verfahren zur Herstellung von cyclischen Tri- und Hexapeptiden. Brockmann Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1009191, 14.11.57

Циклические три-(I) и гексапептиды (II) получают конденсацией эфиров I или их галоидоводородных солей в органич. р-рителе (низкомолекулярные алифатич. спирты) при 20° в присутствии катализатора (NH<sub>3</sub> или пиридина). Наряду с циклич. получают и линейные продукты поликонденсации. I и II являются структурными аналогами окситоцина и границидина. 1 ч. хлоргидрата метилового эфира глицил-d,l-аланил-d,l-фенилаланина растворяют в 5 ч. безводн. CH<sub>3</sub>OH, прибавляют 10 ч. CH<sub>3</sub>OH, насыщ. при 20° сухим NH<sub>3</sub>, и оставляют в эксикаторе при ~20°. На 3—4-й день верхний слой жидкости сливают, кристаллы отфильтровывают и промывают CH<sub>3</sub>OH и H<sub>2</sub>O. Полученный глицил-d,l-аланил-d,l-фенилаланилциклопептид не содержит свободных NH<sub>2</sub>- и COOH-групп. Вы-



ход 18—20% теор. Циклич. I разлагается при 200°. Мол. в. 275—320 (в феноле). Аналогично получен циклич. II ди-(глицил-*d,l*-аланил-*d,l*-фенилаланил)-циклопентид, т. пл. 98°. Мол. в. 575 (в феноле).

М. Старосельская  
62012 П. Дигидрооротовая кислота. Миллер, Энгелхардт, Гордон (Dihydroorotic acid. Miller Charles S., Engelhardt Edward L., Gordon Janice T.) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2753347, 2753348, 3.07.56

D-, L- и DL-N- $\alpha$ -карбоксинаспарагины при кипячении, 4 часа, с спирт. р-ром 2 экв  $C_2H_5ONa$  и последующем подкислении конц. водн. р-ра образующегося продукта HCl, превращаются с 70%-ным выходом в D-, L- и DL-дигидрооротовые к-ты, т. пл. 259—260° (разл.)  $[\alpha]^{25}_D -31,54^\circ$  (с 2,01),  $+33,23^\circ$  (с 1,1992) и 0° в 1%-ном р-ре  $NaHCO_3$ . В пат. 2753347 защищается получение рацемата, а по пат. 2753348 —  $\alpha$ -форма.

Э. Бамдас  
62013 П. Метод получения пантотеновой кислоты и ее солей. Офферман (Verfahren zur Herstellung von Pantothensäure und pantothensauren Salzen. Offermann Adolf Christian Josef). Пат. ФРГ 964498, 23.05.57

Смесь пропиолактона и  $\alpha, \gamma$ -диокси- $\beta, \beta$ -диметилбутирамида (I) нагревают до 100—150° в отсутствие влаги. Полученная к-та может быть переведена в соль прибавлением солеобразующих компонентов. 7,2 г пропиолактона и 14,7 г I нагревают в круглодонной колбе с затвором из геля  $SiO_2$  1—2 часа до 125—130°. После охлаждения полученный продукт растворяют в 100 мл воды с 10 г  $CaCO_3$ , хорошо перемешивают, через 2 часа фильтруют и фильтрат выпаривают в вакууме до сиропообразной консистенции. Вязкий сироп растворяют в 100 мл  $CH_3OH$  и вновь выпаривают до сиропообразного состояния. При растворении сиропа в 100 мл абс.  $CH_3OH$  и последующем прибавлении эфира выпадает пантотенат кальция. Продукт сушат в вакуум-экситаторе над  $CaCl_2$ . Выход почти количественный.

М. Старосельская  
62014 П. Получение L-глутамин. Вассел (Process of producing L-glutamine. Vassel Bruno) [International Minerals and Chemical Corp.]. Пат. США 2762841, 11.09.56

L-Глутамин (I) получают многостадийной р-цией из L-глутаминовой к-ты (II). При взаимодействии II со спиртом ( $C \leq 8$ ) получают  $\gamma$ -алкилэфир-II, который с  $ClCOOCH_2CR = CH_2$  ( $R = H$ , алкил или фенил) при катализирующем действии  $MgO$  образует  $\gamma$ -алкилэфир-N-карбоаллил-(или замещ. аллил)-окси-II (III). Последний обрабатывают водн. или спирт. аммиаком с образованием соответствующего  $\gamma$ -амида строения  $H_2NCOCH_2CH_2CH(COOH)NHCOOCH_2CR = CH_2$ , дающего с безводн. галоидоводородом (HBr или HCl) при  $\sim 25^\circ$  I. При добавлении 95%-ной  $H_2SO_4$  137 (кол-ва приведены в вес.ч.) при перемешивании к охлажденной до  $\sim 12^\circ$  суспензии II 147 в абс.  $CH_3OH$ , 1890 (т-ра должна быть  $< 25^\circ$ ), перемешивании смеси в течение  $\sim 5$  час. при  $27^\circ$ , охлаждении до  $\sim 12^\circ$ , нейтр-ции до pH  $\sim 7$  смесью  $(C_2H_5)_2NH$  и  $CH_3OH$  (1:1), выдержке смеси в течение  $\geq 5$  час. при  $\leq 0^\circ$  и фильтрации выделен  $\gamma$ -метилэфир II (IV). К смеси IV 161,  $Mg(OH)_2$  69,6 и  $H_2O$  600, в течение 20—30 мин. добавлен при перемешивании аллиловый эфир хлормуравьиной к-ты (т-ра  $< 35^\circ$ ), смесь перемешивалась еще 2 часа при  $27^\circ$  и затем выдерживалась  $\geq 15$  час. при  $3^\circ$ . После фильтрации, 2-кратного экстрагирования фильтрата  $CHCl_3$  (по 300), подкисления до pH  $\sim 1,8$  с помощью HCl-к-ты (1:1), 3-кратного экстрагирования  $CHCl_3$  (по 300), промывки водой (200) отгонки  $CHCl_3$  при 25 мм рт. ст. (т-ра бани  $\leq 65^\circ$ ) получен в остатке  $\gamma$ -метилэфир N-карбоаллил-окси-II (V), т. пл. 48—50°,  $[\alpha]^{25}_D = -16,2^\circ$

(4,08 г V в 100 мл воды),  $n^{25}_D 1,473$ . При р-ции в автоклаве V 158, растворенного в 28%-ном водн.  $NH_3$ -р-ре 170, при  $53^\circ$  в течение 24 час., отпарке р-ра при 30 мм рт. ст. и т-ре бани до  $65^\circ$  получена смесь N-карбоаллил-окси-L-глутамин (VI) и его аммонийной соли,  $[\alpha]^{20}_D -2,4^\circ$  (4,4 г  $NH_4$ -соли в воде).  $NH_4$ -соль VI при подкислении муравьиной к-той превращалась в N-карбоаллил-оксиглутамин.  $NH_4$ -соль VI 24,7 растворялась при перемешивании и нагревании до  $48^\circ$  в лед.  $CH_3COOH$  105; к теплomu р-ру добавлялся 36%-ный р-р HBr в лед. уксусной к-те 105; смесь стояла при  $\sim 20^\circ$  2 часа при периодич. перемешивании, затем выпаривалась досуха при 25 мм рт. ст. при т-ре бани  $\sim 58^\circ$ , остаток растворялся в абс.  $CH_3OH$  158, устанавливался с помощью 14%-ного водн.  $NH_3$  pH 5,5, добавлялся ацетон 158, смесь стояла 2 часа при  $5^\circ$ , кристаллич. I отфильтровывался и промывался ацетоном. Полученный сироп I 9,3, чистота 84%, растворялся в воде 84 при  $\sim 63^\circ$  и быстро фильтровался; в фильтрат добавлялся ацетон 316 при  $50^\circ$ , смесь быстро охлаждалась до  $0^\circ$  и после стояния при  $0^\circ$  в течение 1,5 часа был получен с выходом 91% I (чистота 91%). Повторная перекристаллизация приводит к получению 96%-ного I с выходом 95%.

Ю. Кругляк

См. также: Лекарств. в-ва: органич. 60921, 60927, 60928, 60970, 60979, 60984—60986, 60991, 60994—60997, 61010, 61061, 61094, 61117, 22959Bx, 23234 Bx. Алкалоиды 61097—61101, 61111. Глюкозиды 61056. Гликозиды 61096. Витамины 61122, 61123, 61127, 61128; 22845Bx, 22849Bx, 23050Bx, 23054Bx, 23058Bx, 23060Bx, 23072Bx, 23250Bx, 23254—23256Bx, 23259Bx, 23261Bx, 23272Bx, 23279Bx, 23280Bx, 23303Bx. Анализ 60735, 60740.

## ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников

62015. Пестициды. Хитчнер (Pesticides. LEC annual review. Hitchner L. S.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 1, A51—A52, A54 (англ.)

Годовой обзор. Приведены данные о произ-ве ГХПГ, ДДТ, 2,4-Д, 2,4,5-Т,  $CuSO_4$ , арсенатов Са и Рb в США за 11 месяцев 1955—1956 и 1956—1957 гг. и данные об экспорте. Указаны тенденции развития произ-ва пестицидов.

Е. Бруцкус

62016. Азот и его соединения в современной химической промышленности. Часть III. Азотсодержащие соединения как пестициды. Женен (L'azote et ses composés dans l'industrie chimique moderne. III. Produits azotés parasitiques. Genin G.), Ind. chim., 1958, 45, № 486, 2—7 (франц.)

Обзор. Гербициды, регуляторы роста и дефолианты: минер. ( $CaCN_2$ ,  $KCN$ ,  $NH_4CNS$ ,  $NaHCN_2$ ,  $NH_4SO_3NH_2$ ) и органич. (динитрофенолы, гидразид малеиновой к-ты, соли аминов и 2,4-Д, карбаматы, производные мочевины и др.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 9073.

Г. Рабинович

62017. Дератизационный препарат зоокумарин. Вашков В. И., Неделин К. Т., Сухарева Н. Д., Сафонова Е. П., Тр. Центр. н.-и. дезинфекц. ин-та, 1957, вып. 10, 291—297

3-( $\alpha$ -фенил- $\beta$ -ацетилэтил)-4-оксикумарин (варфарин) (I) (т. пл. 157—158°) получают (выход 80%) нагреванием (3—4 часа, т-ра 90—95°) эквимолекулярных кол-в 4-оксикумарина (II) и бензальацетона в водн. среде в присутствии пиридина (III) (3% от веса II). Летальная доза (ЛД) I для крыс увеличивается с уменьшением кратности поедания (КП) его с пищей (дано КП и ЛД I в мг/кг): 10, 0,05; 5, 0,5; 4, 1; 3, 5;

2, 50; 1, 60. Технич. I (зоокумарин) рекомендуют применять в виде отравленных пищевых приманок (ПП) в концентрации 0,02%, жидких приманок в концентрации 4 г 0,5%-ного порошка I на крахмале в 100 мл воды или в виде 0,5%-ного порошка для опыливания при норме расхода 5—10 г на 1 м<sup>2</sup> нору. I применяют одно- или трехкратно в кол-вах, обеспечивающих поедание ПП или контакт крыс с ядом в течение трех суток, смертность крыс 80—84%.

И. Мильштейн  
62018. Тиосемикарбазид и его дератизационные свойства. Пасешиник А. А., Тр. Центр. н.-и. дезинфекц. ин-та, 1957, вып. 10, 287—290

Изучено применение тиосемикарбазида (I) в качестве родентицида. Приведены летальные дозы (ЛД) I для различных животных (дано животное, ЛД в мг/кг): серые крысы (СК), 12; домовые мыши, 1; серая полевка, 3—4; крапчатые и малые суслики, 5; кролики, 30—40; куры, 50—60. Опытами установлено повышение устойчивости к I у СК. Устойчивость вырабатывается после получения 1—2 мг I в течение 10—14 дней, СК, устойчивые к фосфиду Zn, устойчивы также к I; иммунитет к I исчезает через два месяца. Для уничтожения грызунов рекомендуют применять I в виде 5%-ных пищевых приманок.

И. Мильштейн  
62019. Испытание отечественного красного морского лука для целей дератизации. Рыжкова М. Н., Тр. Центр. н.-и. дезинфекц. ин-та, 1957, вып. 10, 298—304

Красный морской лук (КМЛ) произрастающий на Черноморском побережье Кавказа, является эффективным родентицидом для серых крыс (СК). Токсич. доза КМЛ для СК равна 1 г/кг, срок сохранения токсичности лукович на складе 7—8 месяцев. Доза КМЛ 0,2—0,4 г на 1 СК обеспечивает гибель 80—84% животных. Применение спирт. и водн. вытяжек из КМЛ для борьбы с СК не дало положительных результатов.

И. Мильштейн  
62020. Стойкость обработки инсектицидами с целью сохранения жизнеспособности семян картофеля в Англии и Уэльсе. Бродбент, Берт, Никс (The cost of using insecticides to maintain the health of potato seed in England and Wales. Broadbent L., Burt P. E., Nix J. S.), N. A. A. S. Quart. Rev., 1957, № 38, 144—152 (англ.)

Растения опрыскивают ДДТ для предотвращения заражения вирусами посредством тли. Рекомендуется удалять пораженные кусты и обрабатывать ДДТ близлежащие растения.

К. Швецова-Шилова  
62021. Изучение поглощения контактных инсектицидов. II. Загрязнение мух при контакте с тонкими осадками. Льюис, Хьюз (Studies concerning the uptake of contact insecticides. II. The contamination of flies exposed to particulate deposits. Lewis C. T., Hughes J. C.), Bull. Entomol. Res., 1957, 48, 755—768 (англ.)

Проведено изучение процесса прилипания мелких частичек яда к телу мух *Phormia terraenovae* и потеря их в процессе движения насекомых и в результате рефлекторных движений, с помощью которых насекомое очищает себя. Скорость поглощения яда при движении мухи по частицам яда со средним размером ~ 20 м быстро падает в течение первых же секунд контактирования. После прекращения контакта потеря яда происходит довольно быстро до тех пор, пока остается ~ 20 γ его, и очень медленно при содержании его < 10 γ. Сухие частицы, растворимые в жирах, прилипают к кутикуле мух и к восковому слою листьев значительно легче, чем сухие частицы, нерастворимые в жирах. При сравнении поведения частиц яда, напыленных на сухой субстрат и на субстрат, предварительно обработанный маслом, в ре-

зультате чего эти частицы промасливались, установлено, что маслянистые частицы прилипают к телу мух в меньшей степени, чем сухие, но тем не менее маслянистые кристаллы ДДТ более токсичны, видимо, в результате лучшего проникновения яда через кутикулу. Сообщение I см. РЖБиол, 1956, 40968.

Ю. Фадеев  
62022. Поглощение ДДТ и других липофильных частиц мясными мухами, ползающими по их осадкам. Гратуик (The uptake of DDT and other lipophilic particles by blowflies walking over deposits. Gratwick M.), Bull. Entomol. Res., 1957, 48, № 4, 733—740 (англ.)

Определено поглощение мухами *Phormia terraenovae* ДДТ и других липофильных частиц из осадков на различных субстратах. Поглощение ДДТ и липофильных красок примерно одинаково, и можно перенести результаты, полученные с красками, на ДДТ. Присутствие масла на волокнистом субстрате, на котором распылены частицы ДДТ, сильно снижает поглощение ДДТ мухами. Вязкость масла оказывает очень слабое влияние на скорость поглощения липофильных частиц из маслянистых осадков, растворимость частиц в масле также не играет существенной роли. Снижение интенсивности поглощения мухами сухих липофильных частиц имеет место, если непосредственно перед напылением их на фильтровальную бумагу или на твердую воскообразную поверхность эти субстраты опрыскивались смачивающим агентом, но если напыление происходило после высыхания смачивающего агента, то на неабсорбирующих воскообразных поверхностях снижение было значительно меньшим, а на абсорбирующих волокнистых субстратах снижение поглощения не происходило. По-видимому, основным фактором поглощения является средство субстрата и липофильных частиц, которое определяется строением субстрата. Присутствие на такой поверхности масла или смачивающего агента повышает прилипаемость частиц, вероятно, как за счет возрастания сродства липофильных частиц к такому субстрату, так и за счет увеличения площади контакта между частицами и субстратом.

Ю. Фадеев  
62023. Случай устойчивости кофейного трипса к ДДТ. Тапли (A possible case of coffee thrips resistant to D. D. T. Tapley R. G.), E. Afric. Agric. J., 1957, 23, № 2, 82—83 (англ.)

С 1948 по 1956 г. успешная борьба с трипсом *Diarthrophrips coffeae* Williams на деревьях кофе в Танганьике проводилась путем опрыскивания 0,1%-ной эмульсией ДДТ. Однако с 1956 г. в районе Ольдеани даже 0,4%-ная эмульсия была недостаточно эффективной против взрослых трипсов, но эффективна против выходящих из яиц личинок. В районе г. Килиманджаро восприимчивость трипсов к ДДТ не уменьшилась.

Ю. Фадеев  
62024. Химическая борьба с хрущом. Руппел, Ревело, Бенавидес, Сальдаррияга (Revision quimica de la chiza. Ruppel Robert F., Revelo Miguel A., Benavides Marcial, Saldarriaga Alfredo. Bol. divulg. D. I. A., 1957, № 5, 49 p., il.) (исп.)

В борьбе с личинками хруща *Ancognatha scarabaeoides* (Burm.) на посевах пшеницы прекрасные результаты дало внесение в почву алыдрина (I) в дозе 2 кг/га; фитотоксич. действие не отмечено. Хорошие результаты дали также дильдрин 1,2—4 кг/га, ГХЦП 1—2 кг/га, токсафен 20—30 кг/га и I в дозе 1—1,66 кг/га. Хлордан 1—12 кг/га и гектахлор 1—6 кг/га не эффективны.

Ю. Фадеев  
62025. Изучение проникновения диэтил-4-нитрофенилтиофосфата, меченного радиоактивным изотопом фосфора (P<sup>32</sup>) в тело теплокровных животных.



Гар К. А., Сазонова Н. А., Чернецова В. И., Тр. Центр. н.-и. дезинфекц. ин-та, 1957, вып. 10, 263—273

Проведены исследования по изучению проникаемости диэтил-п-нитрофенилтиофосфата (I), меченного изотопом  $P^{32}$ , в тело теплокровных животных (белые крысы, морские свинки, кролики, кошки). При отравлении животных путем введения через рот или путем нанесения на кожу I  $P^{32}$  обнаруживается во всех органах подопытных животных. Распределение  $P^{32}$  у всех испытанных видов животных происходит примерно одинаково. Перенос I в организме теплокровных осуществляется кровью. I быстро разрушается в организме, продукты гидролиза I выводятся из организма с мочой. У животных, получивших летальные дозы, наблюдается повышенное содержание неразложившегося I в жизненно важных центрах.

И. Мильштейн

62026. Об инсектициде тритионе. Косима, Сёкубуцу бёки, Plant Protect., 1957, 11, № 10, 426—430 (японск.)

Инсектицидная активность и токсичность для теплокровных O,O-диэтил-п-хлорфенилтиометилдифосфата.

Ю. Б.

62027. Применение диптерекса и малатиона в борьбе с вредителями поливного риса. Ямасина Хи-роо, Сёкубуцу бёки, Plant Protect., 1958, 12, № 1, 17—19 (японск.)

62028. Эффективность химических соединений против зимующих яиц клеща *Paratetranychus pilosus*. Пикко (Attività di alcuni prodotti contro le uova ibernanti di *Paratetranychus pilosus* anche in rapporto al sistema di allevamento dei fruttiferi. Picco D.), Notiz. malatt. piante, 1957, № 42, 65—71 (итал.; рез. англ.)

Против зимующих яиц клеща *Paratetranychus pilosus* на яблонях и грушах высокоэффективно опрыскивание светлым минер. маслом с добавкой динока. Динитроизобутилфенол эффективен на яблонях, но не на грушах. ИСО как овицид неэффективен.

Из резюме автора

62029. Инсектициды для борьбы с нематодами. Митом Кидзо, Сёкубуцу бёки, Plant Protect., 1958, 12, № 1, 20—22 (японск.)

62030. Действие некоторых органических инсектицидов на гусениц шелковичного червя. Атанасов Петар (Действо на някои органични инсектициди врз гасениците од свилената буба. Атанасов Петар), Соц. земјоделство, 1957, 9, № 7—8, 53—62 (макед.)

62031. Опыты по изучению опрыскивания плодовых деревьев смесями общего назначения. Тьюнис, Саде, Гарман («General-purpose» fruit spray mix tests — 1953. Tunis William D., Sudds Richard H., Garman Philip). Progr. Rept Storrs Agric. Experim. Stat., 1954, № 6, 7 pp. (англ.)

Изучены следующие смеси для опрыскивания плодовых деревьев: стандартная смесь А — S (30%), техн. ДДТ (10%), технич. метоксиклор (I) (10%), фербам (7,6%), арамет (2,25%), наполнитель (40,15%); смесь В — каптан 50%-ный порошок для суспензии (ПС) (30%), малатион (II) 25%-ный ПС (20%), I 50%-ный ПС (30%), наполнитель (20%) и смесь С — дилан 50%-ный ПС (20%), II 25%-ный ПС (20%), тирам технич. (15%), соевая мука (10%) и наполнитель (35%). Рабочие концы всех смесей 1,2%. Испытания проводились в яблоневом саду по трем программам: 6, 8 и 15 опрыскиваний за сезон. Смесей В и С в основном дали лучшие результаты, чем стандартная смесь А — уменьшилось число солнечных ожогов и повысилась эффективность против парши, а также улучшился цвет плодов. Смесь В более эффективна,

чем С, против парши, однако различия в качестве плодов невелики. При сравнении 3 программ опрыскиваний самой слабой была программа из 6 опрыскиваний, при применении которой сильно возросла численность клещей в конце сезона, а также численность плодовой и листовой мотыльки. Хорошие результаты дает программа из 8 опрыскиваний — 2 перед цветением и 6 после цветения, программа из 15 опрыскиваний дает результаты, близкие к 8 опрыскиваниям. Ю. Фадеев

62032. Предварительная оценка инсектицидов и методов обработки для борьбы с поражением овец мясной мухой. Райт, Пейн, Шанахан (A preliminary evaluation of insecticides and methods of application for the prevention of body strike in sheep. Wright P., Payne K., Shanahan G. J.), Austral. Veterin. J., 1957, 33, № 9, 227—229 (англ.)

Опрыскивание овец сильной струей р-ра (~1,9 л на 1 овцу) диазинона в конце-ни 0,1% полностью защищает овец от поражения мясной мухой в течение 28 недель. Дильдрин (0,1%) и альдрин (0,5%) обеспечивают полную защиту в течение 16 недель, а ГХЦГ (0,5%) > 20 недель. Обычное и малообъемное опрыскивание мало эффективно, видимо, в результате плохого смачивания шерсти.

Ю. Фадеев

62033. Две новые фунгицидные и инсектицидные смеси для защиты энтомологических коллекций. Раже, Вербан (Deux nouvelles formules fongicides et insecticides pour la protection des collections entomologiques. Rageau J., Vervent G.), Ann. parasitol. humaine et comparée, 1957, 32, № 4, 460—462 (франц.)

Для защиты энтомологич. коллекций в тропич. климате рекомендуются смеси, содержащие: 1) мерфена (I) (фенилмеркурборат) 1 г; дильдрин (15%-ная эмульсия) 6 мл; 90%-ного  $C_5H_5N$  85 мл; 2) I 1 г, ДДТ 10 г,  $C_5H_5N$  85 мл.

К. Герцфельд

62034. Определение диптерекса (O,O-диметил-2,2,2-трихлор-1-оксипропанфосфата) в оливковом масле. Алессандрини, Ланфортти (Determinazione di residui di Dipterec (O,O-dimetil 2,2,2-tricloro-1-idrossietilfosfato) nell'olio d'oliva. Alessandrini Maria E., Lanfortti G. F.), Rend. Ist. super. sanità, 1957, 20, № 11, 993—1003 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Диптерекс (I) извлекают водой (2 раза по 150 мл) из 40 г оливкового масла, из соединенных вод. вытяжек масло удаляют обработкой 30 мл пентана, после чего вытяжки упаривают досуха, остаток растворяют в 45—50 мл безводн. эфира, упаривают досуха, остаток разлагают в струе воздуха в печи при 550°, пары, выделяющиеся при пиролизе и содержащие  $CHCl_3$ , пропускают через калиаппарат с 15 мл 20%-ного р-ра  $Na_2CO_3$ , поглощают в абсорбере, содержащем 0,5 мл 0,25 н. NaOH + 3,5 мл смеси 400 мл пиридина и 50 мл воды, и определяют I спектрофотометрич. методом ( $\epsilon = 545$  м $\mu$ ).

К. Герцфельд

62035. Анализ фосфорорганических инсектицидов. Идентификация паратиона при помощи индофенольной реакции с последующей хроматографией на бумаге. Ханган (Hangan Toshiyuki), Токё ика дайгаку дзасси, J. Tokyo Med. Coll., 1957, 15, № 4, 891—928 (японск.; рез. англ.)

Описан колориметрич. метод определения микроколичеств паратиона (I), основанный на р-ции п-аминофенола (II) п-фенилендиамина (III) с незамещенными в пара-положении одноатомными фенолами. II и III дают при этом пигмент индофенольного или индофениленового типа, окрашенный в синий или фиолетовый цвет. I восстанавливают Zn-пылью в кислотной или щел. среде, отделяют от Zn, подщелачивают и при смешивании с тимолом получают окрашенный р-р, который хроматографируют на бумаге при 20°

4 часа. Установлены следующие  $R_f$  при проявителе — 1%-ный р-р  $\text{NaHCO}_3$  в  $\text{NH}_4\text{OH}$  (указаны нитропроизводное,  $R_f$  и окраска): *n*-нитрофенол (IV), 0,60, темно-синяя; *n*-нитроанизол (V), 0,57, бледно-синяя; 3,4-диметоксинитробензол (VI), 0,54, темно-синяя; 3-амино-4-этоксинитробензол (VII), 0,17, синяя; *n*-нитроанилин (VIII), 0,40, фиолетовая; 3,4-динитродиметиланилин (IX), 0,14, фиолетовая; 2-амино-3,5-динитрохлорбензол (X), 0,44, синяя; 2,4-динитрофенилгидразин (XI), 0,19, синяя. При проявителе — 20 М р-р  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — значения для  $R_f$  равны (показатели те же): IV, 0,66, темно-синяя; V, 0,66, темно-синяя; VI, 0,58, слабый темно-синий цвет; VII, — окраски не дает; VIII 0,39, светлая розовато-фиолетовая; IX, 0,02, фиолетовая; X, — окраски не дает; XI, 0,20, слабая сине-зеленая.

К. Швецова-Шиловская  
62036. Применение поверхностноактивных веществ для защиты растений. Балтак (Folosirea compuşilor tensioactivi în protecţia plantelor. Baltac M., Standardizarea, 1957, 9, № 11, 559—560 (рум.).  
Описано использование поверхностноактивных в-в для увеличения эффективности пестицидов.

З. Ханмский  
62037. Изучение физических свойств минеральных порошков — наполнителей для инсектицидов и фунгицидов. Петрашку, Илие (Studiul fizic al pulberilor minerale utilizate ca diluante pentru insectofungicide. Petraşcu Sever, Ilie Maria), Studii şi cercetări chem., 1957, 5, № 3, 389—394 (рум.; рез. русск., франц.).

Определены плотность, об. вес, пористость, и угол обсыпки наполнителей (бентонит, каолин, диатомит, тальк). Гранулометрич. анализы производили посредством микроскопа, а также отмучиванием и просеиванием через стандартные сита. И. Мильштейн

62038. О горючести инсектицидных химических средств. Ситкевич (O palności chemicznych środków owadobójczych. Sitkiewicz Jerzy), Przegl. rożn., 1957, 36, № 12, 12—15 (польск.).

Рассмотрены взрывоспособность и токсичность некоторых инсектицидов (И) (ДДТ (I), цианофум (II), дихлорэтан (III)) с точки зрения пожарной опасности и возможности отравлений при работе с ними, их хранения и гашения пожаров. Наиболее частой причиной пожаров в результате возгорания II является проникновение влаги в его упаковку. Порошкообразный препарат с содержанием 5—10% I безопасен в пожарном отношении. Наибольшую опасность представляют р-ры I в сольвент-нафте, содержащие 25—40%. III является пожароопасным в процессе изготовления вследствие выделения  $\text{C}_2\text{H}_4$ , образующего с воздухом взрывчатые смеси в пределах 3—34%. При хранении И на складах следует соблюдать ряд условий. Т-ра помещения не должна быть ниже 5°, отдельные И должны храниться в разных помещениях, ряды ящиков с И должны отстоять от стен склада не менее чем на 1,3 м. Отопление допускается только углем. Извне помещения с И. При пожарах и борьбе с ними следует применять соответствующие противопожарные средства. Наибольшую опасность представляют II, так как при действии влаги из II выделяется HCN, проникающий в организм даже через кожу. При конц-ях HCN в воздухе > 1% необходимо пользоваться кислородными приборами. С. Яворовская

62039. Изучение структуры и стабилизации бордосской смеси. Надворник, Томан, Штерба (Prispevok k poznaniu štruktúry a stabilizácie bordauxskej zmesianiny. Nádvorník Róbert, Toman Miroslav, Šterba Milan), Poľnohospodárstvo, 1957, 4, № 5, 1009—1016 (словацк.; рез. русск., нем.).

Изучено влияние отношения  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{CaO}$  на прибавки стабилизаторов на седиментацию и изменение микроскопич. структуры осадков в бордосской смеси. В свежих осадках доказано присутствие пленочных образований, а в устаревших осадках присутствие сферокристаллов. Отмечена важность микроскопич. методов при изучении старения бордосской смеси и влияния стабилизаторов.

Резюме автора  
62040. Цинеб в борьбе с *Peronospora schleiideni* Унг. репчатого лука *Allium cepa* L. Цанарди (Prove di lotta con Zineb contro la *Peronospora schleiideni* Ung. della cipolla (*Allium cepa* L.) Zanardi D.), Notiz. malatt. piante, 1957, № 42, 43—50 (итал.; рез. англ.).

Индекс поражаемости репчатого лука *P. schleiideni*, семена которого обработаны 0,3%-ным препаратом цинеб, равнялся 46, у обработанного бордосской смесью 83, без обработки 180.

К. Герцфельд  
62041. Токсическое действие препарата цинеб на некоторые сорта груш. Цанарди (Azione tossica su alcune cultivar di pero da parte dello «Zineb». Zanardi D.), Notiz. malatt. piante, 1957, № 42, 51—56 (итал.; рез. англ.).

Из 22 сортов груш только на двух отмечены повреждения в результате обработки препаратов цинеб (0,3%). Повреждения проявлялись в виде побурения нижней поверхности листьев и нижних частей молодых плодов. Другие сорта нечувствительны даже при трехкратной обработке в конц-ии 0,8%.

Из резюме автора  
62042. Борьба с паршой яблонь. Стори (Recent experiences in the control of apple scab. Storey I. F.), Agriculture, 1957, 64, № 9, 454—458 (англ.).

Обзор. Рекомендуются сроки и способы применения защитных и лечащих фунгицидов в борьбе с паршой яблонь. Малолитражная обработка фунгицидами при норме расхода 280—470 л/га не уступает по эффективности обычному опрыскиванию с большим расходом рабочей жидкости. Н. Гольштин

62043. Новые способы борьбы с пыльной головней ячменя. Земанек И., Бартош П., Вести. с.-х. науки, 1958, № 1, 128—133 (рез. англ., нем.).

Для борьбы с пыльной головней ячменя испытаны *n*-бензохинон, 2,5-дихлор-, 2,3,5-трихлорбензохинон, хлоранил (I), гидрохинон (II), 2-хлор-, 2,5-дихлор-, тетрахлор- (III) и триметилгидрохинон, На-соль хлор-аниловой к-ты, 2,3-дихлор-, 2,3-дибром-, 2-метил-4-нафтохинон, антрахинон (IV),  $\alpha$ -хлор- и 2,3-дибромантрахинон, фенантрехинон, хингидроин, 4-хлоримиин 2,6-дибром-1,4-бензохинона, гексахлорциклогексанион, сульфат 8-оксифенола, фенол, пирокатехин (V), хлорацето-, тетрабромпирокатехин, протокатеховая к-та, резорцин, дирезорцин, пирогалол, окситидрохинон, флороглюцин, галловая к-та, *m*- и *o*-аминофенол (VI). Для протравливания семян ячменя погружали в р-р или суспензию препарата на 48 час. Эффективными оказались I—VI. Авторы не нашли прямой зависимости между эффективностью в-ва и подавляющим действием его на мицелий гриба *Ustilago nuda* (Jens) (Rostr). Показано, что анаэробные условия и влажность семян являются решающими факторами для уничтожения мицелия пыльной головни. И. Мильштейн

62044. Сравнительная токсичность органических фунгицидов на стерилизованной и не стерилизованной в автоклаве средах. Цанарди (Efficacia antifungina comparativa di anticrittogamici organici con o senza autoclavazione. Zanardi D.), Notiz. malatt. piante, 1957, № 42, 27—32 (итал.; рез. англ.).

При стерилизации питательной среды, содержащей сульфат *o*-оксифенола или каитан или цинеб, в автоклаве в течение 30 мин. при 125° под давл. 1,5 атм фунгицидная активность препаратов по отношению



к *Fusarium solani* и *Phytophthora sp.*, *Phoma destructiva* снизилась в 10 раз. К. Герцфельд

62045. Изучение регуляторов роста растений. Старкс (Rutgers studies role of plant growth regulators. Starnes Ordway), New Jersey Agric., 1957, 39, № 4, 10—11, 16 (англ.)

Обзор. Из новых регуляторов роста рассмотрены кинетин и гиббереллины. Л. Стонов

62046. Кинетика подавления роста гербицидами. Франс, Линд, Лумис (Kinetics of growth inhibition by herbicides. Frans R. E., Lind E. F., Loomis W. E.), Plant Physiol., 1957, 32, № 4, 301—307 (англ.)

Изучена кинетика гербицидного действия 2,4,5-Т; 2,4-Д; индолил-3-уксусной к-ты; 3-амино-1,2,4-триазола;  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COOH}$ ;  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ; гидразид малеиновой к-ты. Л. Стонов

62047. Химический метод борьбы с повилками в посевах люцерны. Кузнецова Н. Г. В сб.: Материалы Межресп. совещания по координации научно-исслед. работ по хлопководству, 1957 г. Ташкент, АН УзССР, 1957, 199—204

Для борьбы с повилками в посевах люцерны применяли  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{CaCN}_2$ , арсенит Na,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , купоросы (медный и железный), роданистые отходы, динитро-окрезол, сольвент нафта, минер. масла (I),  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{ONa}$  (II), хлорат Mg (III), тиомочевину, эндоталь. Лучшие результаты по воздействию на отрастающую люцерну и уничтожению повилки при расходе р-ров 1000 л/га дали: I (6%-ный р-р минерально-масляной эмульсии + 10% карболинеума); 0,1—1%-ный III, 2%-ный II и 10%-ный  $\text{NaNO}_2$ . С. Кукаленко

62048. О химических мерах борьбы с повилкой полевой. Рузинов П. Г., Сб. научно-исслед. работ. Азово-Черноморск. с.-х. ин-т, 1957, 15, 237—243

Для борьбы с повилкой полевой (ПП) в посевах люцерны рекомендуют: динитрофенолят  $\text{NH}_4$  (3—4%-ный р-р; 1300 л/га или 1000 л/га с добавлением 0,15% ОП—7), препарат № 125 (3—4%-ный р-р; 1300 л/га),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (10%-ный р-р; 2000 л/га) с добавлением 6% карболинеума или мылонафта. Для уничтожения очагов ПП в сорняках испытаны антроль (8%-ная эмульсия; 1500—2000 л/га) и мыльно-щелочной отход (2000 л/га). Опрыскивание вышеуказанными гербицидами люцерны проводят после укоса и удаления сена. С. Кукаленко

62049. Опыт химической прополки посевов гороха динитробутилфенолом, небураном и симазином. Детру, Фастрате, Лавелле (Essai de désherbage chimique des cultures de pois au moyen du DNBP, du néburon et du simazin. Detroux L., Faestraets L., Lavalleye M.), Parasitica, 1957, 13, № 4, 144—154 (франц.)

Небуран (I) (1—2 кг/га) и симазин (II) (0,5—1 кг/га), примененные на посевах гороха до появления всходов, дали лучший и более длительный гербицидный эффект, чем  $\text{NH}_4$ -соль динитробутилфенола. Миним. эффективная доза I, особенно при зарастании однолетними травами (*gramineae*), равнялась 0,5 кг/га, II вызвал переходящие некрозы всходов гороха, возможно, что доза II 0,25—0,4 кг/га даст достаточный гербицидный эффект. К. Герцфельд

62050. Четырехлетние наблюдения за применением избирательных гербицидов на полях риса пяди. Чиферри (Quattro anni di osservazioni in campo sui diserbanti selettivi fitormonici e il riso. Ciferri R.), Notiz. malatt. piante, 1957, № 42, 83—109 (итал.; рез. англ.)

При обработке риса 2,4-Д и 2М-4Х появляется много добавочных корней в почве и выше основания стебля, утолщаются междоузлия, влагалища становятся ненормальными, листья круглыми, стебли малыми и

стерильными. Большие дозы вызывают гибель растений. На чувствительность риса к гербициду влияет время обработки (поздние обработки опасны), дозы гербицидов (оптимальная доза 1,5—3,5 кг/га), т-ра воздуха, густота стояния и уровень воды в поле. Миним. продолжительность абсорбции листьями 2,4-Д 6—8 час., бутилового эфира 2М-4Х 0,5—1 час.

Из резюме автора

62051. Химическая прополка в колхозах Башкирии. Кучеров Е., Чанышева Х. (Башкортостан Колхоздарында химик утау. Кучеров Е., Чанышева Х.), Башкортостан ауыл хужалыгы, 1957, № 4, 19—21 (башк.); С. х. Башкирии, 1957, № 4, 20—21 (русск.)

2,4-Д применяли в посевах яровой пшеницы в фазе выхода в трубку и начала колошения в дозе 1,2—1,5 кг/га, а также в посевах проса в фазе выхода в трубку (1,3 кг/га) или в фазе кушения (0,25 кг/га). Наблюдалась ~100%-ная гибель щирцы, дикой редьки, дикой конопля и падалицы подсолнечника и прибавка урожая полевых культур 4,5—7,0 ц/га.

С. Кукаленко

62052. Гербицид 2,4-Д. Целинова Л., Наука и передов. опыт в с. х., 1958, № 1, 41—42

Изучено действие 2,4-Д на 67 культурных злаковых растений и на 11 сортов кукурузы. Из бобовых наиболее стойкими оказались клевера: луговой и ползучий. Однако устойчивость проявляется только в поздние фазы. Из 5 испытанных сортов картофеля, Ранняя Роза, Серп и Молот устойчивы к 2,4-Д в дозах до 1 кг/га, а в более раннем возрасте до 0,5 кг/га.

Л. Стонов

62053. Опыт применения препарата № 39 в борьбе с амброзией полыннолистной (*Ambrosia artemisiifolia* L.) и повилкой полевой (*Cuscuta campestris* Juncker). Безрученко Н. З., Сб. научно-исслед. работ. Азово-Черноморск. с.-х. ин-т, 1957, 15, 227—235

Препарат № 39 (гербицид общего контактного действия, отход хим. пром-сти Ростовской обл.) используют для борьбы с амброзией полыннолистной и повилкой полевой на пустырях, приусадебных местах и других неосвоенных земельных участках, являющихся очагами расселения этих сорняков. При норм. расхода 2000 л/га достигнута 100%-ная гибель амброзии и повилки. С. Кукаленко

62054. Действие гербицидного препарата 2,4-Д на водную фауну. Сен (The effect of 2-4D weed-killer on aquatic fauna. Sen A. C.), Sci. and Culture, 1957, 23, № 6, 315—317 (англ.)

1,5—2%-ный р-р препарата 2,4-Д коронекс хорошо поражает водн. гиацинт, не вредя рыбам, головастикам и насекомым. Л. Стонов

62055. Сорняки на полях репчатого лука и борьба с ними с помощью хлорИФК. Пикко (La vegetazione infestante della coltura di cipolla nelle provincie di Parma e Piacenza, e il diserbo con cloro — IPC. Picco D.), Notiz. malatt. piante, 1957, № 42, 126—142 (итал.; рез. англ.)

Лук, засоренный сорняками, принадлежащими к ассоциациям *Anagallidetum* — *Linarietum spuriae*, опрыскивают препаратом хлорИФК (3 кг/га) до появления всходов. Некоторое выпадение растений лука может быть вызвано сильными дождями, прошедшими после обработки в апреле — мае.

Из резюме автора

62056. Химическая борьба с сорняками на полях репчатого лука. Пикко (Prove di diserbo chimico di coltura di cipolla. Picco Dino), Notiz. malatt. piante, 1957, № 42, 110—125 (итал.; рез. англ.)

Эффективная борьба с сорняками лука достигнута при опрыскивании хлорИФК (30—80 кг/га) в начале

вегетации и  $\text{KCNO}$  (33 кг/га), внесенным дважды с интервалом в 2 дня, когда растения имели 2—3 листа.

Из резюме автора

**62057. Борьба с сорняками виноградинок с помощью аминотриазола. Цанарди (Prove di diserbo dei vigneti con aminotriazolo. Zanardi D.), Notiz. malatt. piante, 1957, № 42, 143—149 (итал.; рез. англ.)**

Лучшие результаты получены, если многолетние травы сначала скашивать, а затем стерню опрыскивать аминотриазолом (I) (4 кг/га). Нескошенные травы требуют больших доз I (8—16 кг/га). Виноград оказался устойчивым к применяемым дозам I.

Из резюме автора

**62058. Опыты с синтетическими поверхностноактивными веществами, добавляемыми к гербицидам. Шнейдер (Über Versuche mit synthetischen grenzflächenaktiven Stoffen als Zusatzmittel bei der chemischen Unkrautbekämpfung. Schneider Gerhart), Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes, 1957, 9, № 12, 183—189 (нем.)**

Добавки поверхностноактивных в-в к препаратам 2,4-Д  $\text{CCl}_3\text{COONa}$  и смеси  $\text{NaClO}_3 + 2,4\text{-Д}$ , как правило, резко усиливали гербицидное действие. Состав добавок (в %) (порошкообразная): алкилбензолсульфонат (I) 23, алкилсульфат 12 и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  65; жидкая I 17,5, продукт конденсации алифатич. спирта с окисью этилена 10 и вода 72,5.

Л. Стонов

**62059. Опыты по борьбе с сорняками клубники. Сталдейне (Ervaringen bij onkruidbestrijding-sproeven in aardbeien. Staalduine D. van), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat. staat Gent, 1957, 22, № 3, 615—625. Discuss., 625 (флам.; рез. англ., франц., нем.)**

Сорняки на плантациях клубники, посаженной весной, уничтожают весной и летом ИФК, хлорИФК, 2,4-дихлорфенокситилсульфатом Na и 2,4-Д. Для борьбы с перезимовавшими сорняками используют динок, дегтярное масло, р-р  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$  в минер. масле. ИФК, хлорИФК, 2,4-дихлорфенокситилсульфат Na, мокурон и симазин предотвращали появление сорняков и не вредили клубнике.

Л. Стонов

**62060. Действие некоторых новых регуляторов на рост рассады капусты и помидор. Сингх (The effect of some new growth regulating compounds on growth of coleus and tomato seedlings. Singh J. P.), Indian J. Hort., 1957, 14, № 3, 145—150 (англ.)**

0,001%-ный р-р  $\alpha$ -нафтойной к-ты стимулировал, а 0,01%-ные р-ры 6-хинолинкарбоновой к-ты и  $\alpha$ -окси- $\beta$ -нафтойной к-ты ингибировали рост плетей у саженцев томатов. Растения капусты и томатов серьезно поражали 0,001-, 0,005- и 0,01%-ные р-ры 1,4-нафталиндиазола. Обработка почвы 0,000025%-ным р-ром 4-( $n$ -этоксифенилазо)- $m$ -фенилендиамина вызывает большой прирост сырого веса плетей томатов. Из резюме автора

**62061 П. Способ получения гексахлорциклогексана (Fremgangsmåde til fremstilling af heksaklorcykloheksan) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Датск. пат. 82833, 13.05.57**

Способ получения ГХЦГ с высоким содержанием  $\gamma$ -изомера хлорированием смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$  и р-рителя, напр.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (I),  $\text{CHCl}_3$ , хлористых этилена и этилдена при т-рах от  $-40$  до  $+40^\circ$  под действием активн. лучей и в отсутствие ингибитора р-ций присоединения, отличается тем, что конц-ию свободного Cl поддерживают в течение р-ции не выше 5% от веса смеси, причем численная величина конц-ии Cl может быть определена на диаграмме в системе прямоугольных координат, в которой ось  $x$  — т-ра р-ции, ось  $y$  — в логарифмич. шкале конц-ия свободного Cl, область допустимых конц-ий ограничена двумя прямыми,

проведенными через две пары точек  $(x, y)$  ( $-40; 0,3$ ) и  $(+40; 8,2)$  и  $(x, y)$  ( $-40; 0,027$ ) и  $(+40; 0,7)$ . Оптимальная т-ра р-ции лежит в интервале т-р от  $-35$  до  $+10^\circ$  и мол. отношение р-рителя и  $\text{C}_6\text{H}_6$  в исходной смеси изменяется в пределах  $10:1$  до  $1:10$  (лучше  $5:1$  до  $3:2$ ). Пример: через смесь 1385 ч. I и 847 ч.  $\text{C}_6\text{H}_6$  пропускают  $\text{Cl}_2$ , поддерживая содержание свободного Cl в пределах 0,05—0,36%, до поглощения 647,4 ч.  $\text{Cl}_2$ . Пропуская  $\text{Cl}_2$ , поддерживают т-ру смеси  $25^\circ$  и освещают смесь Нг-лампой; к концу р-ции повышают т-ру для отгона I и избытка  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; полученный ГХЦГ содержит 21,5%  $\gamma$ -изомера.

К. Герцфельд

**62062 П. Обработка ГХЦГ. Кларк, Крагг (Treatment of benzene hexachloride. Clarke John T., Cragg Hoyt J.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2773102, 4.12.56**

Содержание  $\gamma$ -изомера ГХЦГ (I) в смеси изомеров повышают экстракцией I этиленгликолем (II), при т-ре  $\sim 80^\circ$  и охлаждением полученного экстракта для кристаллизации продукта обогащенного I. Кроме II, можно применять и другие полярные р-рители:  $\beta, \beta'$ -дихлорэтиловый эфир,  $\beta, \beta'$ -оксидипропионитрил, формамид, диэтиленгликоль, моноэтиловый эфир диэтиленгликоля. Описанный процесс обеспечивает выход I и его содержание в обогащенном продукте более высокое, чем в ранее известных процессах. Применяемые р-рители и отсутствие стадии концентрирования р-рителей исключают процесс разложения технич. ГХЦГ (III). 300 ч. III, содержащего 13% I, экстрагируют при  $90^\circ$  682 ч. II, отделяют твердую фазу, содержащую 1,8% I (10,3% I от введенного на экстракцию); фильтрат, обогащенный I, охлаждают до  $60^\circ$  и получают кристаллич. продукт, содержащий 66,2% I (31,8% от исходного кол-ва). Если экстракцию вести, как описано выше, но фильтрат охлаждать до  $25^\circ$ , кристаллич. продукт содержит 61,9% I (выход I 64,3% от исходного); при охлаждении фильтрата до  $0^\circ$  выделяют кристаллич. продукт, содержащий 60,1% I (выход I 74,5%). 300 ч. III, содержащего 13% I, экстрагируют при  $80^\circ$  880 ч. II, нерастворившаяся твердая фаза содержит 2,5% I (11% исходного кол-ва I), а кристаллич. продукт, полученный после охлаждения фильтрата до  $25^\circ$ , содержит 59,4% I (61,5% исходного кол-ва I). 300 ч. III, содержащего 13% I, 65%  $\alpha$ - и 10%  $\delta$ -(IV)-изомеров экстрагируют при  $30^\circ$  300 ч. II 2 часа. Жидкую фазу А и твердую фазу В разделяют; к фазе В при  $100^\circ$  добавляют 286 ч. свежего II и размешивают 2 часа, затем разделяют твердую фазу В и жидкую фазу Г; твердую фазу В промывают 300 ч. свежего II при  $100^\circ$  и получают твердую фазу Д и фильтрат Е. Фазу Д (190 ч. ГХЦГ), содержащую 11,9% I (в расчете от введенного на экстракцию количества), отделяют. Фильтрат Г охлаждают до  $30^\circ$  и после центрифугирования получают продукт ГГ и фильтрат ДД. Во втором цикле фильтрат Е перемешивают с 285 ч. III при  $30^\circ$  2 часа. После центрифугирования получают фильтрат Ж и твердую фазу З. Фильтрат Ж отделяют, к твердой фазе З добавляют фильтрат ДД и 40 ч. свежего II и перемешивают 2 часа при  $100^\circ$ . После центрифугирования получают твердую фазу И и фильтрат К. Твердую фазу И промывают 300 ч. II при  $100^\circ$  и получают твердую фазу Л и фильтрат М. Фильтрат К охлаждают до  $30^\circ$  и выделяют обогащенный продукт Н. Процесс проводится в 4 цикла, причем бедный I продукт Л аналогичен продукту Д, а высокообогащенный продукт Н аналогичен продукту ГГ. В результате 4 циклов из 1185 ч. III получено 149,5 ч. продукта с содержанием 70,1—70,7% I и 792 ч. продукта с содержанием 2,4—3,3% I.

Л. Вольфсон

**62063 П. Способ получения 1,1,2,5,6,6-гексахлоргексатриена-1,3,5. Рёдиг, Киперт (Verfahren zur Herstellung von 1,1,2,5,6,6-Hexachlorhexatrien-(1,3,5).**



Roedig Alfred, Kiepert Klaus) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 1007766, 17.10.57

1,1,2,5,6,6-гексахлоргексатриен-1,3,5 (I) получают де- гидрохлорированием 1,2,3,4,5,6,6-октахлоргексена-1 (II) щелочами или алкоголятами щел. металлов в мало ассоциированных спиртах (изо- $C_3H_7OH$  (III), трет- $C_4H_9OH$  (IV)). К 26 г II в 50 мл III при 5–10° прибавляют 9 г КОН в 50 мл III. Реакционную смесь выливают в 50 мл воды и выделяют I, выход 72,5%, т. пл. 98° (из сл.). Из фильтрата получают в виде масла 4,2 г (20%) неочищ. гексахлоргексатриена (смесь 1,2,4,5,6,6-и 1,2,3,5,6,6-гексахлоргексатриена-1,3,5 (V)). К 26 г I в 50 мл IV прибавляют р-р алкоголята Na (получен из 3,3 г Na и 40 мл IV) и реакционную массу разлагают 8 мл воды. После обычной обработки получают I с выходом 72,5% и V с выходом 20%. При действии на р-р 300 г II в 1,5 л  $C_2H_5OH$  р-р 100 г КОН в 250 мл  $C_2H_5OH$  при 0° получают I с выходом 47,4% и 117 г V (выход 49%), из которой после двухкратной перегонки выделяют фракцию с т. кип. 90–92°/0,05 мм,  $n_D^{20}$  1,5891, загрязненную I. От I освобождаются обработкой в течение 30 час. озоном и перегонкой,  $n_D^{20}$  дистиллята 1,5570, I применяют для получения инсектицидов и пластмасс.

А. Грапов  
62064 П. Способ и аппаратура для изготовления гексахлордициклопентадиена. Хасс, Эплер (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Hexachlor-dicyclopentadien. Hass Karl, Epler Hans) [Feldmühle Papier- und Zellstoffwerke A.-G.] Пат. ФРГ 1006419, 19.09.57

Гексахлордициклопентадиен (I) получают хлорированием циклопентадиена (II) р-ром, выделяющим Cl, напр. р-ром гипохлорита (III). Пары II направляют в реактор соответствующей высоты, в котором находится хлорирующая жидкость (XЖ). Необходимо обеспечить хорошее дробление входящих паров. При этом значение плотности XЖ должно быть промежуточным между соответствующими значениями II и конечного продукта р-ции. Т-ра XЖ должна быть <40° (предпочтительнее <35°) для гарантирования конденсации в виде капель входящих паров II. При этом основная масса продукта р-ции, как и капли II, образованные при конденсации паров, отделяются от XЖ и вследствие возрастающего уд. веса падают на дно реакционного сосуда. Через некоторое время в масляном слое происходит кристаллизация и отделение образовавшихся кристаллов от маточника. Для обеспечения хорошего раздробления конденсата в реакционное пространство вводится спец. приспособление, а в нижней части реактора предусмотрен спец. слой насадки для превращения маленьких капель хлорированного продукта в крупные. Приведена схема реакционного сосуда. 34,7 ч. II обрабатывают 1500 ч. технич. щел. р-ра III (уд. в. 1,22) в течение нескольких дней, причем образуется 67 ч. светло-желтого масла (выделение масла наблюдается уже через 30 мин. после начала процесса). Через 24 час. из масла выделяются 35 ч. кристаллич. I. При добавочной обработке масла Cl получают октахлордициклопентадиен, который при соответствующем разбавлении может применяться в качестве инсектицида. Длительное воздействие щел. р-ра III на масло, находящееся на дне реактора, приводит к его потемнению. Этого можно избежать, вымывая масло из реактора по мере его образования потоком воды.

Л. Вольфсон  
62065 П. Инсектицид на основе производных нопина и камфена. Дезальбр (Compositions insecticides nouvelles à base de dérivés du nopinène et du camphène. Desalbres Louis) [Les Dérivés Résiniques et Terpéniques]. Франц. пат. 1129710, 24.01.57

Инсектицидный препарат содержит продукт конденсации нопина (I) и камфена с хлоралем (II) и гало-

идопроизводными  $CH_4$ , напр.  $CCl_4$  и  $CHCl_3$ , а также инертные твердые наполнители (кизельгур, бентонит и т. п.) или жидкости (керосин,  $C_6H_6$ , сосновое масло и т. п.). Конц-ия продукта конденсации в препарате составляет  $\geq 0,1\%$ , а в суспензиях лучше 150–200 г на 100 л воды. Пример. 136 г I и 160 г  $CCl_4$  нагревают 10 час. в присутствии 8 г перекиси бензоила или при УФ-освещении; после отгонки избытка I и  $CCl_4$  в вакууме в остатке получают вязкий продукт конденсации; аналогично синтезируют продукт конденсации из 210 г I и 375 г безводн. II.

К. Герпфельд  
62066 П. Инсектицидные соединения. Блок (Insecticidal compounds. Bloch Herman S.) [Universal Oil Products Co.] Пат. США 2771479, 20.11.56

Инсектицидный продукт получают конденсацией полигалоидциклич. диенов (фтор- и хлор-полизамещ. циклопентадиены и циклогексадиены), содержащих  $\leq 10$  атомов C в молекуле, с жирными к-тами, имеющими  $\geq 8$  атомов C и содержащими в молекуле  $\geq 1$  двойную связь, а также с их эфирами, амидами, солями аммония и металлов. Метилстеарат нагревают 6 час. с 3 молями гексахлорциклопентадиена (I) при 175°, непрореагировавший I отгоняют, остаток представляет собой подвижное светлое масло (ПСМ), которое в виде 1%-ного р-ра в дезодорированном керосине через 24 часа вызывает 99%-ную смертность комнатных мух. Полученное ПСМ омыляют 5 час. при 30° 0,1%-ным р-ром NaOH, причем образуется лишь небольшое кол-во растворимого в воде хлорида. 1%-ный р-р полученной высущенной соли обладает 75% активностью исходного ПСМ. Очищ. соевое масло нагревают 8 час. при 200° с 10 молями I; непрореагировавший диен удаляют перегонкой, остается вязкий сироп светло-желтого цвета, обладающий той же активностью по отношению к комнатным мухам, что и ПСМ.

Л. Вольфсон  
62067 П. Эфиры  $\alpha$ -дихлорметилбензгидролов и их получение. Крейг, Шропшир, Вильсон (Esters of  $\alpha$ -dichloromethyl benzhydrol and process. Craig W. E., Shropshire Elwood Y., Wilson Harold F.) [Rohm & Haas Co.] Пат. США 2776988, 8.01.57

Для борьбы с вредителями растений предложены обладающие акарицидным действием сложные эфиры общей ф-лы  $(R'C_6H_4)_2C(CH_2Cl)_2OOCR'$  ( $R' = H, F, Cl, Br$ , алкилы или алкоксилы, содержащие  $\leq 3$  атомов C;  $R'' = H$ , низшие алкилы или галоидалкилы с  $\leq 4$  атомами C). Метод получения этих эфиров состоит в р-ции в-в типа  $(R'C_6H_4)_2C=CHCl$  с в-вами, содержащими положительный хлор (алкилгипохлориты, имеющие  $\leq 5$  атомов C, напр., трет- $C_4H_9OCl$  (I)), и к-той  $R''COOH$  при 0–120° в инертных р-рителях, напр.  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $(CH_3)_2C_2H_4$ ,  $C_{10}H_8$ ,  $C_2H_2Cl_2$ , и без р-рителя в присутствии ускорителей — растворимых солей тяжелых металлов, напр.,  $ZnCl_2$ ,  $Zn(OOCCN_3)_2$ ,  $Cu(OOCCN_3)_2$ . Формиат  $\alpha$ -дихлорметил-4,4'-дихлорбензгидрола (II — гидрол) получен прибавлением 217 г I к охлажд. смеси 575 г 1,1-бис-(4-хлорфенил)-2-хлорэтилена (III), 300 г 98%-ной  $HCOOH$  и 10 г порошка  $Cu$  (1,5 часа, 30°; 24 часа, ~30°), выход 595 г, т. пл. 105–107° (из  $CH_3NO_2$ ). Аналогичной р-цией III с  $C_3H_7COOH$  с последующей отгонкой летучих в-в (~180°/25 мм) получен бутират II, выход 74%, масло. Хлорацетат II получен р-цией III с  $ClCH_2COOH$ , выход 62%, т. кип. 175–183°/0,3 мм. Трихлорацетат II получен прибавлением 25 г I к смеси 57 г III, 49 г  $CCl_3COOH$  и 157 г трет- $C_4H_9OH$  (37°; ~20°, 16 час.); т. пл. 113–114,5° (из октана); получены также формиат  $\alpha$ -дихлорметил-4,4'-ди-этилбензгидрола, ацетат  $\alpha$ -дихлорметил-4,4'-бисметоксibenзгидрола и формиат  $\alpha$ -дихлорметил-4,4'-дихлорбензгидрола (константы не указаны). Ацетат II получен перемешиванием смеси 40 г 1,3-дихлор-5,5-диметилгидантоина, 57 г III и 210 г  $CH_3COOH$  (~20°, 3 часа)

с последующей обработкой водой и экстракцией  $C_6H_6$ ; т. пл. 129—131° (из  $CH_3NO_2$ ). Ацетат  $\alpha$ -дихлорметилбензилола синтезирован нагреванием смеси 65 г 1,1-дифенил-2-хлорэтилена (из 1,1-дифенил-2,2-дихлорэтана нагреванием с  $NaOH$  в  $CH_3OH$ ) и 280 г лед.  $CH_3COOH$  до полного растворения и прибавлением к р-ру 38 г I (54°, 1 час; 20° 1,5 часа), выход 81,5% т. пл. 102,5—104°.

К. Смирнов

**62068 П.** Способ получения О,О-диалкилфтортиофосфатов. Шрадер (Verfahren zur Herstellung von O,O-Dialkyl-thiono-phosphorsäurefluoriden. Schraeder Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. FRG 1006416, 19.09.57

При действии спиртов на О-алкилдифтортиофосфат (алкил- $C_2H_5$  (I)) в присутствии связывающих к-ту агентов ( $C_6H_5N$ ,  $(C_2H_5)_3N$  (II)) в р-рителе образуются О,О-диалкилфтортиофосфаты, являющиеся контактными инсектицидами малотоксичными для теплокровных животных. К 30 г I в 50 мл  $C_6H_6$  прибавляют при 40° р-р 21 г II в 10 г 98%-ного  $C_2H_5OH$  и 25 мл  $C_6H_6$ . После промывки ледяной водой и отгонки р-рителя получают 25 г О,О-диэтилфтортиофосфата (III), т. кип. 49°/10 мм. Аналогично получают (в скобках указана т-ра кипения в °C/мм):  $\beta$ -этилмеркаптоэтил-(69/0,4);  $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -трихлорэтил-(75/3); изопропил-(68/12); втор-бутил-(81—82/13);  $n$ -гексил-(90—92/3);  $\beta$ -этоксизтил-(95/30) и  $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -триметилпропилфтортиофосфаты (65/4). Р-цией 75 г I с р-ром  $C_2H_5ONa$  в  $C_2H_5OH$ , полученного из 11,5 г Na, получают 50 г III, т. кип. 49—50°/10 мм. А. Грапов

**62069 П.** Борьба с возбудителями грибных заболеваний на растениях. Мут, Эндерс, Грете (Bekämpfung pilzlicher Krankheitserreger an Pflanzen. Muth Friedrich, Enders Edgar, Grewe Ferdinand) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. FRG 1006663, 24.10.57

Нитрогалоид- или псевдогалоидарилгалоидметилсульфоны (I), где псевдогалоид — родан- и циангруппы, обладающие фунгицидным действием по отношению к фитопатогенным грибам. I получают из соответствующих сульфидных к-т (СК) с последующим нитрованием бензольного кольца и (или) обменом галоида на родангруппу; СК образуются при восстановлении 4-галоидбензолсульфохлоридов. Препараты не фитотоксичны для растений и применяются в виде водн. эмульсий и суспензий или dustов на каолине, тальке или бентоните. Примеры I: 1-хлор-(II), 1-фтор-(III), 1-бром-, 1-родан-(IV), 1-циан-, 1,5- и 1,6-дихлор-, 1-хлор-3,6-диметил-2-нитробензол-4-хлорметилсульфон; 1-хлор-, 1,6-дихлор-, 1,5,6-трихлор-2-нитробензол-4-дихлорметилсульфон; 1-хлор-2-нитробензол-4-трихлорметилсульфон; 1-хлор-2,6-динитробензол-4-хлорметилсульфон; 1-хлор-2-нитробензол-1-бромметилсульфон. Против спор *Phytophthora infestans* испытаны (даны I, процент подавления спор при применении I соответственно в конц-ии 0,0005%, 0,0001% и 0,00005%): II, 96,5, 52,3, 28,5; III, 98,9, 96,1, 86,5; IV, 93, 77,1, 56,6. При действии на споры *Fusicladium dendriticum* получены следующие результаты (приведены те же данные): II, 61,7, 45,8, 17,1; IV, 96,8, 73,4, 59,4. Проведено также испытание I на растениях (даны растение, гриб, применяемые конц-ии препарата, название препарата, соответствующее применяемым конц-иям I подавление заболевания в процентах, означающее отношение пораженных растений после обработки к пораженным растениям в контрольном опыте без обработки): картофель, *Ph. infestans*, 0,1, 0,05, 0,025, II, 12,4, 15,2, 41,7; картофель, *Ph. infestans*, 0,1, 0,05, 0,025, этилен-бис-дитиокарбамат Zn, 8,3, 23,4, 42,0; виноград, *Plasmopara viticola*, 0,1, 0,05, 0,025, 0,0125, 0,00625, II, 0,0, 1,0—5,0, 0,0—9,0, 0,0, 12,0; виноград, *Pl. viticola*, 0,1, 0,05, 0,025, 0,0125, 0,00625, IV, —, 2,0—8,0, 5,0—6,0, —, —; виноград, *Pl. viticola*, 0,1, 0,05, 0,025, 0,0125,

0,00625, каптан (V), —, —, 0,0—3,0, 2,0—5,0, 4,0—11,0; сельдерей, *Septoria apii*, 0,05, 0,025, II, 1,0, 1,0; сельдерей, *S. apii*, 0,05, 0,025, IV, 0,7,3,0; сельдерей, *S. apii*, 0,05, 0,025, V, 0,2, 1,0.

И. Мильштейн

**62070 П.** Фунгицид (Fungicide) [Péchiney (Société des Produits Chimiques et Electrometallurgiques) Франц. пат. 1129046, 15.01.57]

Фунгицидный препарат для борьбы с мильдью винограда содержит комплексные соединения гуанидимочевинны и металлов (I), в частности Cu. Технический цианамид Ca, содержащий 50%  $CaCN_2$  (II), выщелачивают 5 об. ч. воды при 50—60°, к фильтрату, содержащему  $(NC \cdot NH)_2Ca$ , добавляют 25 ч. конц.  $H_2SO_4$  (III) на 1 моль II и затем за 2 часа при 75° еще столько же III и получают 0,5 молей цианогуанидина на 1 моль исходного II; в полученной водн. р-р постепенно вносят равное одной из предыдущих порций кол-во III, через 15 мин. при 90° получают сульфат гуанидимочевинны (IV). К 122 г IV в 500 мл воды добавляют 120 г  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и по каплям 30%-ный р-р  $Na_2CO_3$  до прекращения выпадения розового осадка I; выход I 96 г. LD<sub>50</sub> I для мильдью винограда составляют 0,013%.

К. Герцфельд

**62071 П.** Средства и метод борьбы с бактериальными и грибными заболеваниями растений. Вайзор, Мак-Нью, Кох, Гунага (Compositions and method for combating bacterial and fungal infections in plants. Visor Frederik C., McNew George L., Koch George, Koenaga Alvaro) [Chas. Pfizer & Co., Inc.] Пат. США 2777791, 15.01.57

Для борьбы с бактериальными и грибными болезнями растения опрыскивают водн. дисперсиями, содержащими одновременно фунгицид из группы соединений Cu и антибиотик — стрептомицин (I) или его соль; к I добавляют также 0,5—25% тетрациклина (II), окси-II или хлор-II. Рекомендованы составы: 16,7 г I-сульфата (III), 2,2 г четвертичной аммониевой соли окси-II (IV), 1816 г  $[Cu(OH)_2]_2CuSO_4$  или смеси  $[Cu(OH)_2]_2CuCl_2 \cdot 4H_2O$  и  $[Cu(OH)_2]_2CuSO_4$  (V-смесь), 20 г поверхностноактивного в-ва (ПВ) (плуроник F 68), 5,5 г лимонной к-ты (VI); второй состав — 33,4 г III, 3,3 г IV, 68 г тонкодисперсной  $Cu_2O$ , 20 г ПВ (тритон X-100), 5,5 г VI и 164,8 г силиката Al (пиракс АВВ); указанные составы диспергируют в 378,5 л воды. Помимо своего бактерицидного действия, антибиотик значительно усиливает действие фунгицида: так, V в конц-ии 2,6 г/л подавляет рост *Xanthomonas phaseoli* на 10%; та же конц-ия V с добавлением 175 мг/л I подавляет рост на 97%. Г. Швиндлерман

**62072 П.** Эфиры 2,4-дихлорфенокси- $\alpha$ -пропионовой кислоты. Бегин (Esters of alpha-(2,4-dichlorophenoxy) propionic acid. Begin Louis E.) [The Dow Chemical Co.] Пат. США 2759965, 21.08.56

Гербицидные эфиры общей ф-лы,  $2,4-Cl_2C_6H_3OCH_2CH_2COO(R')_nR$ , где  $R'$  — этиленовый или пропиленовый радикалы,  $n = 1, 2, 3$ ,  $R = C_1 - C_4$ -алкил, получают взаимодействием 2,4-дихлорфенокси- $\alpha$ -пропионовой к-ты (I) с 1 молем (лучше небольшой избыток) моноалкильного эфира гликоля или полигликоля  $R(OR')_nOH$ , где  $R, R'$  и  $n$  имеют те же значения, в присутствии  $H_2SO_4$  или арилсульфокислоты в качестве катализатора. Р-цию ведут в р-рителе с отгонкой образующейся воды при 80—150°. Р-рители ( $C_6H_6$ , толуол, ксилол, хлорбензол (II), дихлорэтан (III)) не должны смешиваться с водой и иметь т. кип. 80—150°. Можно применять также избыток моноалкильного эфира гликоля или полигликоля. Смесь 45 г I, 38,5 г бутоксипропилопропанола, 250 мл III и 1 мл конц.  $H_2SO_4$  кипятят с отгонкой образующейся воды с парами р-рителя до окончания отгонки воды. Отгоняемый III возвращают в реактор. Полученный р-р промывают р-ром соды и водой, р-ритель отгоняют и в остатке по-



лучают бутоксипропоксипропиловый эфир I в виде масла,  $n_D^{25}$  1,4909,  $d_4^{25}$  1,1346. Аналогично получены следующие эфиры I (указаны эфир, взятые в р-цию кол-ва I, соответствующего спирта, III и  $H_2SO_4$ ;  $n_D^{25}$  и  $d_4^{25}$  эфира): 2-этоксипропиловый, 100 г, 40 г, 250 мл, 1 мл, 1,5112, 1,2380; 2-(2'-метоксипропилокси)-этиловый, 100 г, 53,8 г, 250 мл, 1 мл, 1,5135, 1,2564; 1-бутокси-2-пропиловый, 100 г, 60 г, 250 мл, 1 мл, 1,4968, 1,1527, а также 1-(2'-изопропоксиэтоксипропилокси)-2-пропиловый эфир I и эфир ( $n_D^{25}$  1,4958) I и смеси бутилпропиленгликолей, содержащей 72% 1-бутокси-2-пропанола, 20% бутоксипропоксипропанола и 8% бутиловых эфиров три- и полипропиленгликолей.

К. Бокарев

**62073 П. Гербицидный препарат. Конц. Зеринг, Цейле (Herbizide Mittel. Konz. Wilhelm, Sehning Richard, Zeile Karl) [C. H. Boehringer Sohn]. Пат. ФРГ 1009421, 14.11.57**

Малолетучие, обладающие длительным действием гербициды, общей ф-лы  $C_6H_5(n+m)(X)_n(Y_m)OCH(R^1)-COOCH(R^2)COOR^3$  (I), где X — галоид,  $n = 1-5$ , Y —  $CH_3$ ,  $m = 0$  или 1,  $R^1$  и  $R^2$  — H,  $CH_3$  или этил,  $R^3$  — H, алкил с 1—8 атомами C или остаток моноэфира моноили полиалкиленгликоля, получают взаимодействием галогенфеноксиуксусных к-т ф-лы  $C_6H_5(n+m)(X)_n(Y_m)OCH(R^1)COOH$  или их галогенангидридов и эфиров с эфирами оксикислот общей ф-лы  $HOCH(R^2)COOR^3$ . Р-цию проводят в инертном р-рителе ( $C_6H_6$ , толуол или ксилол) с азеотропной отгонкой образующейся воды в присутствии толуолсульфокислоты,  $H_2SO_4$  или  $H_3PO_4$  при т-ре  $\sim 20^\circ$  или т-ре кипения р-рителя, выход I  $\sim 90\%$ . Получены (перечисляются I или их эфиры (Э) и т. кип. в  $^\circ C/mm$ ): 2,4,5-трихлорфеноксиацетилмолочная к-та (II), (т. пл.  $138^\circ$ ); этиловый Э II, 175—180/0,2; амиловый Э, —; бутиловый Э 2,4,5-трихлорфеноксиацетилмолочной к-ты, —; этиловый Э 2,4-дихлорфеноксиацетилмолочной к-ты, 170—180/0,5—1; амиловый Э 2-метил-4-хлорфеноксиацетилмолочной к-ты, 175—180/0,1. I применяют в виде эмульсий, дустов или суспензий в концентрации 0,1—0,2%. Наполнителями служат тальк или каолин, эмульгаторами, нафталинсульфонат или бутиловый эфир сульфорицинолевой к-ты. И. Мильштейн

**62074 П. Моноперекиси ацеталей. Ропп (Monoperoxycetals. Ropp Walter S.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2776319, 1.01.57**

Соединения общей ф-лы  $CH_3CH(OR)OOR'$  (I) получают р-цией винилового эфира  $CH_2=CHOR$  и гидроперекиси  $R'OON$ , где R и R' — углеводородные радикалы, не содержащие этиленовых и ацетиленовых связей. Р-цию проводят в среде невод. р-рителя при т-ре  $0^\circ-30^\circ$  в присутствии катализатора — к-ты (0,05—5% к весу реакционной смеси). К р-ру 14,4 ч. винилэтилового эфира и 40,0 ч. 74,9%-ной гидроперекиси кумола (II) в 600 ч. сухого  $C_6H_6$ , охлажденного до  $3^\circ$ , прибавляют  $\sim 0,1$  ч.  $BF_3$ . Через 5—10 мин. р-р промывают равными объемами 5%-ного р-ра NaOH (4 порции) и воды (5 порций).  $C_6H_6$  удаляют отгонкой в вакууме и в остатке получают 49,3 ч. в-ва, содержащего (полярнографич. анализ) 3,15% II и 87,5% I ( $R = C_2H_5$ ,  $R' = \alpha$ -кумил). Аналогично получены: I ( $R =$  дигидротерпинил,  $R' = \alpha$ -кумил), I ( $R =$  изобутил,  $R' = n$ -ментил) и I ( $R =$  изобутил,  $R' = \alpha$ -кумил). I применяются в качестве катализаторов полимеризационных процессов, инсектицидов, фунгицидов, бактерицидов и дефолиантов.

В. Лившиц

**62075 П. Гербициды типа N-(алкилмеркаптоалкил)-полиаминов. Дорр (N-(alkylmercaptoalkyl) polyamine herbicides. Doerr Edward L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2762697, 11.09.56**

Гербициды общей ф-лы  $RSC_2H_4CH(R')NH(CH_2)_n[NH(CH_2)_m]_mNH_2$  (I) (где R — алкил, содержащий 6—18 атомов C, R' — H или  $CH_3$ ,  $n = 2$  или 3,  $m = 0,1,2$ ) синте-

зируют из ди-, три- или тетраминов типа  $NH_2(CH_2)_n[NH(CH_2)_m]_mNH_2$  и алкилмеркаптоалкилхлоридов (бромидов, йодидов)  $RSC_2H_4CR'HX$  (получаемых из RSH и окиси этилена или пропилена с последующей заменой OH-группы на Cl с помощью  $SOCl_2$ ). Конденсацию ведут при избытке амина и при т-ре от  $60^\circ$  и до начала кипения смеси. Так, 243 г трет-додецилмеркаптоэтилхлорида (II) при  $72-118^\circ$  добавляют по каплям (3,5 часа) к 171 г 95%-ного этилендиамина (ЭД) и после 2 час. перемешивания при  $130^\circ$  оставляют на ночь при  $\sim 20^\circ$ ; отделив верхний слой, промывают его 40%-ным NaOH и водой, получая N-[2-(трет-додецилмеркапто)-этил]-ЭД (III), выход 63,5%, т. кип.  $157-162^\circ/2$  мм,  $n_D^{25}$  1,4883. Аналогично из 159 г н-додецилмеркаптоэтилхлорида (IV) и 76 г ЭД получают N-[2-(н-додецилмеркапто)-этил]-ЭД (V), т. кип.  $168-172^\circ/1$  мм,  $n_D^{25}$  1,4790; продукт выделяют, выливая реакционную смесь в 880 мл 3,6%-ного NaOH, после чего верхний слой и эфирный экстракт из нижнего слоя смешивают, сушат  $Na_2SO_4$ , фильтруют и перегоняют. Взяв вместо IV трет-октилмеркаптоэтилхлорид (VI), получают N-[2-(трет-октилмеркапто)-этил]-ЭД (VII), т. кип.  $110-114^\circ/1$  мм,  $n_D^{25}$  1,4925; добавление VI ведут при  $90-120^\circ$  в течение 1,5 часа. Аналогично из 0,3 моля 2-(н-октилмеркапто)-этилхлорида и 0,72 моля ЭД получен N-[2-(н-октилмеркапто)-этил]-ЭД (VIII), т. кип.  $119-129^\circ/1$  мм,  $n_D^{25}$  1,4840. При молярном соотношении хлорида к амину, равном 1:4, получены: из трет-бутилмеркаптоэтилхлорида (IX) и диэтилентриамина (ДЭТ) N-[2-(трет-бутилмеркапто)-этил]-ДЭТ, выход 60,3%, т. кип.  $172^\circ/13$  мм,  $n_D^{25}$  1,4965; из IX и ЭД N-[2-(трет-бутилмеркапто)-этил]-ЭД, выход 76,4%, т. кип.  $124-125^\circ/12$  мм,  $n_D^{25}$  1,4890; из II и ДЭТ N-[2-(трет-додецилмеркапто)-этил]-ДЭТ (X), выход 95,2%, т. кип.  $155^\circ/1,5$  мм,  $n_D^{25}$  1,4953; из VI и ДЭТ N-[2-(трет-октилмеркапто)-этил]-ДЭТ (XI), выход 77,7%, т. кип.  $155-165^\circ/1,5-2$  мм,  $n_D^{25}$  1,500. При проращивании семян в течение 4 дней в 0,0001%-ных водн. суспензиях I длина корня (в % от длины контрольного корня, выращенного в воде) составила соответственно для огурцов и пшеницы: III, 6, 13; V, 19, 38; VII, 11, 15; VIII, 8, 17; X, 14, 68; XI, 14, 36.

Г. Швиндлерман

**62076 П. Гербицид. Гилберт, Отто, Пеллерано (Herbicide. Gilbert Everett E., Otto Julian A., Pellerano Silvio A.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2782112, 19.02.57**

В качестве гербицидов предложены двойные комплексы общей ф-лы  $RNHCONR'$ ,  $R''XC(X')X''COOH$  (I), где R — фенил, алкилфенил, аралкилфенил, дифенил, нафтил, циклогексил и алкилциклогексил или соответствующие им галоидзамещ. радикалы; R' — H или алкил с 1—6 атомами C; R'' — алкил с 1—6 атомами C; X — галоид; X' и X'' — H или галоид. I получают смешением эквимолекулярных кол-в замещ. мочевины и галоидзамещ. уксусной к-ты в присутствии ароматич. р-рителя (ксилол) (II) и выделяют из р-ра добавлением большого объема углеводородной фракции нефти (петр. эфир (III)). Перечислены следующие I (указаны: R, R', R'', X, X', X''):  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , Cl, H, H;  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , Cl, Cl, H;  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , Cl, Cl, Cl (т. пл.  $65-68^\circ$ ) (IV);  $n-C_6H_{13}$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , Cl, H, H;  $n-C_6H_{13}$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , Cl, Cl, H (т. пл.  $71-85^\circ$ );  $n-C_6H_{13}$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , Cl, Cl, Cl (т. пл.  $78-81^\circ$ );  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , F, H, H;  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , F, H, H;  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , F, F, F (жидкость);  $n-C_6H_{13}$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , F, H, H;  $n-C_6H_{13}$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , F, F, H;  $n-C_6H_{13}$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , F, F, F;  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , Br, H, H (масло);  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , Br, Br, H;  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , Br, Br, Br;  $n-C_6H_{13}$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , Br, H, H;  $n-C_6H_{13}$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , Br, Br, H;  $n-C_6H_{13}$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3$ , Br, Br, Br;  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ , H, Cl, H, H;  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ , H, Cl, Cl, H;  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ , H, Cl, Cl, Cl (т. пл.  $58-60^\circ$ );  $n-C_6H_{13}$ ,  $CH_3$ , H, Cl, H, H;  $n-C_6H_{13}$ ,  $CH_3$ , H, Cl, Cl, H;  $n-C_6H_{13}$ ,  $CH_3$ , H, Cl, Cl, Cl;  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ ,





mitat als Ueberfettungsmittel, Dispergiermittel und Lösungsvermittler. Bergwein Karl), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 10, 303—304 (нем.)

Изопропилмиристинат (I) и изопропилпальмитат (II) находят широкое применение в косметике. Они хорошо впитываются, не оставляют блеска, придают коже эластичность и способствуют более глубокому проникновению активнейших в-в. I и II вводят в качестве жировых добавок в кремы для бритья, моющие средства (0,5—1%) и особенно в случае применения синтетич. активных моющих в-в, сильно обезжиривающих волосы. При добавлении к сульфированным спиртам (триэтаноламинлауринсульфату) 1% I появившееся помутнение быстро исчезает. Введение I в моющие средства для волос придает волосам блеск, шелковистость и эластичность. I и II применяют как диспергирующие в-ва в средствах, содержащих красящие в-ва, в пудровых аэрозолях, как в-ва, способствующие растворению, в аэрозольных защитных средствах от солнца, содержащих диметилэфир фталевой к-ты. Добавление I способствует получению прозрачного р-ра этого эфира в растительном или минер. масле. I и II применяют также в маслах для купания, в маслах для массажей кожи. Они частично заменяют в косметич. средствах растительные или минер. масла.

А. Войцеховская

62085. Силиконы как средство для защиты кожи. Форман, Нильсен, Викстрём (Silikon som hudskyddande medel. Forsman Anders, Nilzén Ake, Wikström Kjell), Svenska läkartidn., 1955, 52, № 51, 3153—3159 (шведск.)

62086. Физико-химические основы действия раствора для холодной завивки. Валькер (Eine physikalisch-chemische Abhandlung über Kaltwellenlösung. Walker G. T.), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 4, 190—191 (нем.)

Автор возражает против положения, выдвинутого Рюмеле (см. РЖХим, 1956, 20646), о том, что нейтрция тиогликолевой к-ты (I) аммиаком проходит по ур-нию  $I + 2NH_3 \rightarrow H_4NSCH_2COONH_4$  при pH 9, что подтверждается вычислением pH по ур-нию Хендерсона. Автор доказывает, что при взаимодействии I и  $NH_3$  при pH 9 только одна молекула  $NH_3$  реагирует с одной молекулой I.

Н. Фрумкина

62087. Физико-химические представления о растворах для холодной завивки. Рюмеле (Das physikalisch-chemische Bild der Kaltwellenlösungen. Rumele T.), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 10, 538 (нем.)

Обсуждается нейтрция тиогликолевой к-ты одним или двумя молями  $NH_3$  для получения тиогликолята аммония в препаратах для холодной завивки. См. предыдущий реферат.

Е. Шепеленкова

62088. Эмульгаторы для косметики. (Cosmetic emulsifying agents.—), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1958, 49, № 3, 120—122 (англ.)

Дан перечень эмульгаторов, вырабатываемых немецкой фирмой Deutsche Hydrierwerke GmbH в Дюссельдорфе, образующих эмульсий типа «масло в воде». Приведены их торговые наименования, состав, описаны внешний вид и использование в различной продукции.

Т. Волкова

62089. Полиоксэтиленовые эмульгаторы. (Polyoxyethylene emulsifying agents.—), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1958, 31, № 1, 51—53 (англ.)

Обзор: свойства простых и сложных эфиров и применение в косметич. пром-сти. Библ. 10 назв. А. Е.

62090. Гидрофильно-липофильный баланс камедей. Часть I. Чхун, Джослин, Мартин (The hydrophile-lipophile balance of gums. Part I. Ch'un A. H. C., Joslin R. S., Martin A. N.), Drug and Cosm. Ind., 1958, 82, № 2, 164—165, 258—260 (англ.)

Описывается метод определения гидрофильно-липо-

фильного баланса (ГЛБ) природных эмульгаторов (ПЭ): камеди акации, желатины, трагаканта — и полусинтетич. эмульгатора — метилцеллюлозы. Для определения ГЛБ готовят образцы эмульсий (Э), состоящие из минер. масла с известным значением ГЛБ, воды и смеси ПЭ и синтетич. поверхностноактивного в-ва (ПАВ), ГЛБ которого также известен. В приготовляемых Э подбором устанавливается оптимальное соотношение конц-ий ПЭ и ПАВ. Воду и масло для Э берут в равных кол-вах, общий вес Э 100 г. В зависимости от растворимости ПАВ растворяют или равномерно распределяют в воде или масляной среде (25 мг на мл) и с помощью бюретки полученный р-р приливают в эмульгируемую массу. Общее кол-во комбинированного эмульгатора берется с таким расчетом, чтобы была ясно видна граница раздела фаз в процессе отстаивания Э (~0,5%). Органолептически производят отбор наиболее качеств. образца Э в зависимости от времени его отстаивания и наименьшего отделения воды. фазы; соотношение кол-в ПЭ и ПАВ в данном образце берут за основу и производят расчет по ф-ле:  $ГЛБ = (R - HS)/N$ , где R — заданный ГЛБ масла, H — ГЛБ для ПАВ, S и N — конц-ии ПАВ и ПЭ в % в общем кол-ве эмульгатора, выраженные в виде десятичной дроби. Приведена схема подбора конц-ий эмульгаторов для получения нужного образца Э.

Т. Волкова

62091. Старые и современные средства для удаления волос. Бергман (Unsere Enthaarungsmittel früher und heute. Bergmann Wolfgang Walter), Kosmet. Monatsschr., 1958, 7, № 1, 8—11 (нем.)

Обзор.

И. М.

62092. Проблемы токсичности в косметике. Коули (Toxicity problems of cosmetics. Conley Bernard E.), J. Amer. Med. Assoc., 1958, 166, № 6, 638—640 (англ.)

Доклад на конференции косметологов в США в 1956 г. Отмечается, что в связи с появлением новых видов сырья должны быть приняты меры для точного контроля его безвредности.

И. Вольфензон

62093. Влияние косметических препаратов и их ингредиентов на потерю влаги из кожи. Пауэрс, Фокс (Effect of cosmetic ingredients and preparations on moisture loss from the skin. Powers Donald H., Fox Charles), Drug and Cosm. Ind., 1958, 82, № 1, 32—33, 89, 118—119; № 2, 233—234, 239—240 (англ.)

Для измерения скорости испарения (СИ) воды с поверхности живой кожи предлагается прибор (П), представляющий собой стеклянную трубку длиной 14,5 см и диам. 28 мм, внутрь которой вставляют с помощью фарфоровых закрепителей сетку в 40 меш из нержавеющей стали, на которую помещают силикагель. С двух концов на стеклянную трубку одевают плотно прилегающие полиоксэтиленовые колпачки, предохраняющие от попадания влаги из атмосферы во время опыта. При применении колпачков заменяют колпачком, имеющим в центре отверстие диам. 25 мм. Таким образом, между концами стеклянного цилиндра и кожей получается прокладка. П прикрепляют с помощью эластичных повязок на внутренней стороне предплечья и определяют вес П до и после опыта. Установлено, что СИ зависит от влажности воздуха, т-ры и индивидуальных особенностей объекта. С помощью П изучено действие различных в-в, применяемых для приготовления косметич. средств, на СИ воды. На определенный участок кожи наносят исследуемое в-во микрошпательом (80—100 мг или 5—625 г/см) и определяют СИ. Время опыта 2 часа. Контрольный опыт проводят на необработанной коже. Найдено, что нерастворимые в воде в-ва, не обладающие поверхностноактивными свойствами, понижают СИ (парфюмерное масло на 48%, безводн. ланолин на 32%, минер. масло, изопронил-





через зону р-ции 5—0,1 сек. Кол-во воды 0,3—3 ч. (0,5—1,6 ч.) на 1 ч. III. В р-цию входит 70—95% (90%), взятой II. Водяной пар является разбавителем, улучшает теплопередачу, подавляет дегидратацию III, делает пиролиз огнев и взрывобезопасным. В вертикальную трубу длиной 100 см и диам. 6 см с электрообогревом при 575° вводят 81,2%-ный метиловый эфир III (IV), распыленный током перегретого пара при 350° со скоростью 1000 г эфира и 1500 г воды в 1 час. Время прохождения паров через печь 1,5 сек. или 1,8 л в 1 сек., линейная скорость 0,6 м/сек. Выходящие из печи пары охлаждаются и после отделения воды конденсат перегоняют. Из 1 кг пропущенного IV получают 51 г легкого погона, 254 г 90%-ного I, 442 г 99%-ного метилового эфира II (V) и 174 г остатка, содержащего 30% IV, потери газообразных продуктов 79 г. В р-цию входит 93,6% IV, за 1 проход выход I 83%, выход V 90,5%. Остаток снова подвергают пиролизу и получают еще 13 г 90,5%-ного I и 23 г 99%-ного V. Омылением V получают 414 г II, т. пл. 23,5°. При пиролизе в трубе, наполненной на 40 см гранулированным Pb, при 610° за 1 проход в р-цию входит 90% IV, выход I 83%, выход V 93%. В вертикальную печь из Мо-стали диам. 5 см и высотой 150 см, наполненную кольцами Рашига из Мо-стали с диам. = высоте = 20 мм, пропускают в 1 час 1500 г 81,2%-ного IV и 2400 г воды в виде пара с т-рой 350—400°. Т-ра верхней части печи 400°, т-ра нижней части, где происходит пиролиз, 550°. За один проход в р-цию входит 69,5% IV, выход I 89%, выход V 90,5%. Проводя пиролиз при 590° получают выход I 87,5%, выход V 90%, в р-цию входит 93% IV. При пиролизе изопропилового эфира III при 590° за один проход в р-цию входит 97,8% IV, выход I 83,5%, выход V 87%. В кварцевую трубку длиной 50 см, диам. 20 мм, наполненную мелкими кусочками графита, при 680° пропускают в 1 час 65 г касторового масла и 260 г пара при 400°. Выход I 76%, выход II 64%. При проведении пиролиза в тех же условиях, но без воды выход I 49%, выход II < 36%. Пропуская в 1 час смесь 50 г III и 125 г воды через кварцевую трубу длиной 1 м и диам. 22 мм, наполненную насадкой из Мо-стали, при 650° получают выход I 64,5%, выход II 61%. При проведении пиролиза без воды труба быстро засмоляется. В. Красева

**62101 П. Эфиры салициловой кислоты. Маст (Salicylic acid esters. Mast George Winfield)** [Nepeta Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2787620, 2.04.57

При взаимодействии 580 вес. ч. 2-тетрагидропиранилкарбинола с 152 ч. метилового эфира салициловой к-ты (48 час., 160—165°) в присутствии  $\text{CH}_3\text{ONa}$  синтезирован соответствующий эфир, т. кип. 163—165°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5278. Аналогично получают эфиры салициловой к-ты и 3- и 4-тетрагидропиранилкарбинола. Все продукты обладают защитным действием против солнечных лучей и могут быть использованы в косметике в виде добавок в кремы и различные р-ры.

Н. Кологривова

**62102 П. Эфиры декстрана и жирных кислот в губных помадах. Новак, Тайри (Dextran compound fatty acid ester lipstick. Novak Leo J., Tyree Joseph T.)** [The Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Пат. США 2749276, 5.06.56

Патентуется губная помада, имеющая своей основой эфиры декстрана (Д) (разветвленные полисахариды с большим мол. весом, состоящие из ангидроглюкопиранозидных элементов) и насыщ. жирных к-т с 8—18 атомами С. На каждый ангидроглюкопиранозид приходится 1—3 радикала к-ты. Эфиры Д не токсичные, не раздражающие, устойчивые к воде в-ва, удобные для применения в косметич. препаратах. Д этерифицируют свободными к-тами или их хлорангидридами

в присутствии органич. оснований (напр., хинолин, пиридин, N-метилморфолин), в р-рителе (ксилол, толуол, диоксан и т. д.) при 100—155°, в течение 0,5—3 час. Можно также этерифицировать Д моногалоидзамещенным ангидридом одноосновной органич. к-ты в присутствии  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  при 50—100° (0,5—2 час.). Д получают микробиологич. путем.

Г. Молдованская

**62103 П. Зубные порошки, содержащие продукт конденсации этиленгликоля и полипропиленгликоля. Фокс (Dentifrice compositions comprising a normally-solid water soluble condensation product of ethylene glycol and polypropylene glycol. Fox Arthur L.)** [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 277381, 11.12.56

Патентуются зубной порошок, содержащий полиуролый материал и 0,1—10 вес. % неионного поверхностно-активного соединения, представляющего собой твердые, растворимые в воде продукты конденсации окиси этилена с полипропиленгликолем (мол. в. 5000—10 000, содержание окиси этилена 75—90 вес. %, т. пл. 51—54°), и зубной крем, содержащий нерастворимый в воде фосфатный полиуролый материал, диспергированный в жидком носителе, и 0,1—5 вес. % указанных поверхностно-активных соединений.

Г. Молдованская

**62104 П. Средства для чистки зубов, растворяющие зубной камень. Пфренгле, Питрук (Zahnstein-lösende Zahnreinigungsmittel. Pfrengle Otto, Pietrnick Christel)** [Chemische Fabrik Budenheim A.-G.]. Пат. ФРГ 940185, 15.03.56

Для указанных целей предложены водорастворимые цел. и аммонийные соли дигликолевой к-ты, а также ее солеобразные соединения с органич. основаниями (мочевинной, гуанидином, моно-, ди- и триэаноламином). Смесь 30 г 10%-ного геля Na-соли карбоксиметилцеллюлозы, 25 мл воды, 5 г глицерина, 2 г триэаноламиновой соли алкилбензолсульфоновой к-ты, 28 г белой глины, 5 г триэаноламиновой соли дигликолевой к-ты (I) и 1 г ароматизирующего в-ва перерабатывают в зубную пасту. При пользовании пастой в течение 8 недель наблюдается действие на зубной камень, без побочного влияния на эмаль, зубную мякоть и т. п. При хранении в тубиках в течение нескольких месяцев I сохраняет свою активность.

А. Травин

**62105 П. Пенообразный состав для окраски волос, содержащий основной краситель, и метод его применения. Бест (Foaming hair coloring compositions comprising basic dyes, and method of use. Beste Marion Den)** [Rayette, Inc.]. Пат. США 2763269, 18.09.56

Водный косметич. состав для окраски волос содержит 0,05—2,5% нераздражающего и несенсибилизирующего водорастворимого основного красителя и 5—15% пенообразующего неионного поверхностно-активного в-ва (эфиры полиэтиленгликоля и пр.) и поверхностно-активных в-в, полученных конденсацией продуктов деградации протеинов с галоидангидридами жирных к-т. Краситель диспергируют в 70% воды при 35—40° и перемешивании, после чего добавляя поверхностно-активные в-ва и перемешивают со средней скоростью. Можно добавлять отдушку, предохраняющую от плесени в-ва и пр. Перед окраской волосы промывают мыльным шампунем хорошего качества. Состав наносят небольшими порциями несколько раз после чего волосы прополаскивают водой и сушат.

Г. Молдованская

**62106 П. Не содержащие мыла средства для окраски волос человека. Эккардт, Преизингер (Seifen-freies Mittel zum Färben menschlicher Haare. Eckardt Wolfgang, Preisiger Siegfried)** [Kleinol-Produktion G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 958765, 21.02.57

Патентуются не содержащие мыла средства для

окраски волос, состоящие из: 1) окисляющих красителей (*n*-толуилендиамин, *n*-аминофенол), 2) капиллярноактивных в-в, 3) комплекса, состоящего из водорастворимых алифатич. полиспиртов (сорбит, глицерин, глицерин и др.), алканоламинов с низким мол. весом в кол-ве 2—6% и ионов аммония (соли аммония 3—5% или аммиак), 4) аминспиртов (триэтанолламин (4—6%), диэтанолламин и др.), 5) водорастворимых продуктов конденсации шерстяного жира, особенно с полиоксисалкиленсорбитом. pH средства 7—9. Средство применяют в виде жидкости и пасты, которую получают, добавляя сгустители: производные целлюлозы и альгинат. Пример. Смешивают 6 ч. сульфата *n*-толуилендиамина, 0,5 ч. солянокислого *n*-аминофенола, 2,5 ч. резорцина, 60 ч. изопропилового спирта и добавляют эту смесь к 931 ч. подогретого до 50° р-ра, содержащего (в %) 2,4 эфира целлюлозы, 4,2 триэтанолламина, 2 этиленгликоля, 2,4 аммонийтартрата и 1 алкилсульфоната. pH краски 8,7. Дано еще 3 примера приготовления красящего средства. И. Милованова

62107 П. Завивка волос боргидридами. Богатый, Браун (Hair waving with borohydrides. Bogaty Nerman, Brown Alfred E.) [The Gillette Co.] Пат. США, 2766760, 16.10.56

Для перманентной завивки волос применяют 0,5—1,6 *M* водн. р-р боргидрида щел. металла с ат. в. > 20, напр. NaBH<sub>4</sub> или KBH<sub>4</sub>. К нему добавляют 0,004—0,16 *M* р-р слабой к-ты с константой диссоциации < 10<sup>-7</sup> (борная к-та или глицин), 0,02—0,3 *M* р-р спирта с числом гидроксильных групп > 2 (сорбит или маннит), 0,5—3,0 *M* р-р агента набухания волос (мочевина, метил- или этилмочевина), 0,1—0,6 *M* р-р тиолового восстановителя или соли тиогликолевой к-ты с pH р-ра 8,5—11. Указанные р-ры добавляются к боргидриду в мол. соотношении соответственно: от 1:400 до 1:3; от 1:80 до 1:1,7; от 1:3,2 до 1:0,17; от 1:16 до 1:0,8. После обработки волос данным составом на них действуют окисляющим агентом для восстановления разрушенных связей кератина. Г. Молдованская

62108 П. Средство для удаления волос, не вызывающее раздражения (Reizloses Haarentfernungsmittel) [PKP, Pharmazeutisch-kosmetische Produkte A.-G.]. Пат. ФРГ 965920, 27.06.57

Средство состоит из сульфида стронция (I), удаляющего волосы, и сульфата о-оксихинолина, устраняющего раздражающее действие I. Для предотвращения дальнейшего раздражения добавляют углекислый Mg II (или) ментол; в качестве носителя добавляют окись цинка и (или) пшеничный крахмал. И. Милованова

См. также: Эфирное масло *Arthemisia annua* L. 61063; *Mentha rotundifolia* 61064; *Pimpinella satifraga* L. 23481Бх. Изотерпеноиды 61066; α-пиронен, окисление 61067; α-3,4-эпоксикаран, восстановление 61068. Нопиноуксусные к-ты 61069. Синтез: C<sub>15</sub>-азулена 60900; 1- и 2-трет-бутил-азулена 60901; 4-5-4-6-фенилазулена-5; 9-метил-1-окси-Δ-6-окталола 60903; карвакрола 60908; периллового спирта 61065; ацетатов-2-метилгидрокарборнеола 61070; ± транс-4,4,7,9-тетраметил-3-β-оксидекалола-8 61077. Методы определения: ацетальдегида 60701; ацетила 60709

## ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор В. С. Чельцов

62109. К вопросу о сенсibilизации бромталлиевых эмульсий. Брауэр (Zur Sensibilisierung von Thalliumbromid — Emulsionen. Brauer E.), Photogr. Korresp., 1958, 94, № 3, 35—40 (нем.)

Проведен ряд опытов по изучению сенсibilизирующего действия на бромталлиевые эмульсии солей тяжелых металлов RhCl<sub>3</sub>, AuCl<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub> и некоторых цианиновых красителей как в отдельности, так и в различных колич. соотношениях с RhCl<sub>3</sub>. Во всех случаях наблюдалось увеличение крайне незначительной исходной светочувствительности в 2—4 раза. Изучалось влияние качества желатины и способа введения сенсibilизатора на свойства получаемой эмульсии. Описаны опыты по изучению тормозящего и сенсibilизирующего действия цистина и тиосульфата на бромталлиевые желатиновые эмульсии и по получению бромталлиевой эмульсии на основе гидратцеллюлозы. В. Крой

62110. Фотографические сенсibilизаторы. Часть I. Мерокарбоданины. Патнак, Раут (Photographic sensitizers. Part I. Merocarboanines). Patnaik B. K., Rout M. K., J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 7, 543—547 (англ.)

Конденсацией 3-этилроданина с йодметилатами (I) 4-фенил- (Ia), 4-*n*-бромфенил- (Ib), 4-*n*-этоксифенил- (Iv) или 4-*n*-метоксифенил-2-(β-ацетанилиновинил)-тиазолов (Ir) в кипящем (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O в присутствии



Ha R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, б R = *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, в R = *n*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O—OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, г R = *n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

CH<sub>3</sub>COONa (2—3 часа) синтезированы с 40—58%-ными выходами диметинмероцианиновые красители (указаны т. пл. в °C): Ia, 176—177; Ib, 218—220; Iv, 167; Ir, 173; аналогично из I 2-(β-ацетанилиновинил)-бензотиазола (III) синтезирован 5-[3'-метилбензотиазолин-лиден-2']-этилиден-3-этилтиазолидинтион-(2)-он-4-т. пл. 148—149°; Ia, 162—163°; Ir, 178°, и III, 178°, получены с 52—58%-ными выходами кипячением в (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O в течение 1 часа равномолекулярных смесей дифенилформамидина с I 4-фенил- и 4-*n*-метоксифенил-2-метилтиазолов или 2-метилбензотиазола; Ib, 174—175°, и Iv, 188°, синтезированы аналогично из I 4-*n*-бромфенил- и 4-*n*-этоксифенил-2-метилтиазолов. т. пл. соответственно I 251° и 204°, основный I 127° и 58°. Л. Щукин

62111. Основы теории непрерывных процессов обработки фотографических слоев. Кириллов Н. И. Тр. Всес. н.-и. кинофото ин-та, 1957, вып. 10 (20), 94—117

Приведен обзор работ, относящихся к поддержанию постоянства состава и свойств обрабатывающих р-ров, и рассмотрены основные положения теории непрерывных процессов (НП) обработки фотографич. слоев. Даны схемы НП, решение выведенных общих ур-ний для различных конкретных примеров, а также теоретич. данные и эксперим. результаты, полученные для НП проявления в одном р-ре, прямого НП проявления, НП фиксирования до допустимого истощения фиксирующего р-ра, противоточного НП фиксирования, непрерывного противоточного НП промывки и кругового НП электролитич. осаждения серебра при регенерации фиксажа. Т. Ткаченко

62112. Об оптической плотности фотографических почернений. Хабер (O gustoci zacinjenja. Haber Miroslav), Kemija u industriji, 1955, 4, № 8, F—20—F—22 (сербо-хорв.)

62113. Свойства рентгеновских пленок Agfa и их применение в медицине и технике. Менке (Die Eigenschaften der AGFA — Röntgenfilme und ihre Anwendung in der Medizin und Technik. Menke Edgar), Fototechn. Rundschau Wiss. und Praxis, 1957, № 6, 190—195 (нем.)



Описан ассортимент рентгеновских пленок Агфа и указаны область и способы их применения. Усиливающие экраны с вольфрамом кальция снижают резкость снимков в рентгеновских лучах, так как зерна вольфрама кальция крупнее зерен AgBr, а флуоресценция вольфрама кальция тем интенсивнее, чем крупнее его частицы. Указывается, что при промышленной дефектоскопии применяют усиливающие экраны из свинцовых листов. При тесном контакте с пленкой усиление в 2—4 раза происходит за счет действия электронов, вылетающих из свинцового экрана под действием рентгеновских лучей. При этом не происходит потери резкости снимков. Приведены сенситометрич. кривые четырех пленок с указанием контрастности, которая для пленок рапид выражается без усиливающего экрана величиной 2, а с усиливающим экраном величиной 2,3. Для пленки «сено» соответственно 2,3 и 3,4.

62114. К фотометрии в крайней УФ-области с помощью фотографического материала, сенсibilизированного флуоресцирующим веществом. Грейнер (Zur Photometrie im extremen Ultraviolett mit fluoreszenz-sensibilisiertem Photomaterial. Greiner H.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 9, 735—738 (нем.)

Рентгеновская пленка Агфа (I), сенсibilизированная салицилатом Na, имеет в области 1500—2000 Å такую же чувствительность, как и пленка Кодак — SWR (II), специально предназначенная для фотографирования в крайней УФ-области. Однако при  $\lambda$  500 Å I в 5 раз менее чувствительна, чем II. Показано, что при использовании пленки I можно разрешать OV — мультиплет 760 Å в дифракционном спектре 2-го порядка, хотя величина разрешающей способности I вследствие большей толщины эмульсионного слоя ниже, чем II. Кривые почернения в крайней УФ-области спектра не зависят от  $\lambda$  и совпадают с кривой почернения, полученной от лучей  $\lambda$  3850 Å, тогда как максимум флуоресценции салицилата Na находится при  $\lambda$  4200 Å. Фотометрич. измерения в близкой УФ-области проведены с учетом эффекта прерывистой экспозиции.

Ю. Мошковский  
62115. Влияние толщины светокопировального слоя, изготовленного на основе камеди сибирской лиственницы, на его градиционные свойства. Полянский Н. Н., Научн. тр. Моск. полигр. ин-та, 1957, сб. 5—6, 169—174

Испытывались светокопировальные слои (СКС) на основе камеди сибирской лиственницы, с толщиной 2,5, 5, 10 и 15,0  $\mu$ . Приведены кривые зависимости растровой плотности печатной офсетной формы от растровой плотности контрольного диапозитива (КД) для различных толщин слоя и растров с 60, 48 и 40 линиями на 1 см. Градационная передача (зависимость  $D$  печатной офсетной формы от  $D$  КД) для всех испытанных толщин слоя выражается прямыми линиями с углом наклона, несколько меньшим  $45^\circ$  и уменьшающимся с увеличением толщины слоя от 2,5 до 15,0  $\mu$ . Уменьшение контраста изображения на форме при увеличении толщины слоя иллюстрируется кривыми для трех указанных частот раstra, показывающими, что снижение интервала плотностей с увеличением толщины слоя наблюдается в большей степени для раstra 40 линий на 1 см. Приводятся соображения для объяснения наблюдаемого уменьшения печатных элементов по сравнению с КД и понижения контрастности даже в случае тонких слоев. Делается вывод, что для иллюстраций, воспроизводимых с растрами порядка 60 линий на 1 см, должны применяться СКС, изготовленные на основе камеди, толщиной  $\leq 3$ —4  $\mu$ , а при более крупных растрах — толщиной 5—7  $\mu$ , иначе будет изменяться контраст изображения, особенно в тонях.

К. Мархилевич

62116. Устранение точечных поражений поверхности фотографической бумаги. Поддубная С. Н., Бум. пром-сть, 1958, № 1, 11—13

Описан характер различных видов точечных поражений поверхности слоя фотографич. бумаги, рассмотрены причины возникновения этих дефектов и даны практич. рекомендации по предупреждению их появления.

Т. Ткаченко

62117. О зависимости между окраской и строением некоторых красителей, образующихся при цветном проявлении. Левков И. И., Портная Б. С., Соловьева И. А., Спасокукоцкий Н. С., Турцына Н. Ф., Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 10 (20), 68—76

Изложены результаты исследований связи между окраской и строением некоторых индоанилиновых и азометиновых красителей, образующихся в фотографич. слоях при цветном проявлении и являющихся производными 1-нафтола, содержащими различные группы в положении 2, и производными пиразолона (5), димамеченными в положениях 1 и 3.

Т. Ткаченко

62118. О соотношении величин оптической плотности серебра и красителя при цветном проявлении. Чельцов В. С., Иорданский А. Н., Бонгард С. А., Ткаченко Т. Г., Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 10 (20), 118—129

Изучалась связь между фотографич. характеристиками изображений из Ag и красителя, образующихся при цветном проявлении, определением зависимости между величинами оптич. плотностей потемнений из красителя ( $D_\lambda$ ) и Ag ( $D_{Ag}$ ) в виде отношения  $D_\lambda/D_{Ag}$ , названного относительным фотографич. выходом красителя, при различных условиях фотографич. проявления. При проявлении фотографич. слоев с недиффундирующими компонентами (НК)  $D_\lambda/D_{Ag}$  изменяется со степенью зернистости галондсербриной эмульсии (тем более, чем менее дисперсна эмульсия), продолжительностью проявления (возрастает с временем проявления) и экспозицией (несколько уменьшается с увеличением экспозиции), что объясняется изменением кроющей способности (КС) Ag в зависимости от условий проявления, тогда как КС красителя остается постоянной. Следствием этого является отсутствие простой зависимости между сенситометрич. характеристиками изображений из Ag и красителя. При проявлении с диффундирующими компонентами (ДК) при их достаточной концентрации в проявляющем р-ре  $D_\lambda/D_{Ag}$  не зависит от условий освещения слоя и продолжительности проявления, что объясняется особым характером процесса проявления с отложением нерастворимого и агрегированного красителя, приводящим лишь к незначительному изменению КС Ag и красителя с продолжительностью проявления. Подтверждено подчинение красителей из НК закону Бера и установлено некоторое отклонение от него красителей из ДК.

Т. Ткаченко

62119 П. Водонепроницаемая фотографическая бумага и способ ее изготовления. Стейл (Waterproof photographic paper and method of making same. Staehle Henry C.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2776236, 1.01.57

Водонепроницаемую фотографич. бумагу изготавливают нанесением на бумажную подложку покрытия из двух слоев. Первый слой включает сополимер этилакрилата (50—95 вес.%) и акрилонитрила (5—50 вес.%) ; второй — промежуточный полимер N-метилметакриламида (2—20 вес.%), N-бутилакрилата (40—60 вес.%) и акрилонитрила (40—50 вес.%). Для нанесения на бумажную подложку эти смолы дисперсируют в

р-рителях класса этиленхлорида, бензола и этилацетата. До нанесения водонепроницаемых слоев (ВС) бумага может иметь 2-стороннее баритовое покрытие. После нанесения первого ВС бумагу высушивают; после нанесения второго ВС немедленно приводят в контакт с полированной металлической поверхностью на 20—40 сек., после чего высушивают. Т. Ткаченко

**62120 П.** Способ окраски фотографий (Verfahren zum Kolorieren von Fotografien) [Stöckel & Sohn K. G.]. Пат. ФРГ 1007170, 24.10.57

Для полного или частичного тонирования черно-белых фотоаппаратных изображений изготавливают прозрачную окрашенную в желаемый цвет маску соответствующего участка черно-белого изображения, которую (не просушивая) накладывают на желатиновый слой влажной позитивной копии. Окрашенную маску с позитивом скрепляют горячим прессованием.

В. Крол

**62121 П.** Устройство для фотографического процесса с переносом изображения. Бачельдер, Мак-Кьюн (Anordnung zur Ausführung eines photographischen Bildübertragungsverfahrens. Bachelder Albert James, McCune William James, jun.) [International Polaroid Corp.]. Пат. ФРГ 948384, 30.08.56

См. РЖХим, 1956, 2091.

Н. Спасокукоцкий

**62122 П.** Растворимые бензальные производные  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенилгидразинов и материалы, поглощающие УФ-лучи. Ван-Аллан (Solubilized benzal derivatives of  $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -phenyl hydrazines and ultraviolet radiation absorbing products thereof. Van Allan James A.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2748021, 29.05.56

Патентуются бензальные производные  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенилгидразинов (I), которым придана растворимость в воде, в частности Na-соли  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенил-3-сульфо-4-метоксибензальгидразона,  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенил-4-окси-3-сульфобензальгидразона,  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенил-о-сульфобензальгидразона, а также 2,6-ди-*трет*-бутил-4-оксибензаль- $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенилгидразон. При введении I в желатину, карбоксиметилцеллюлозу, поливиниловый спирт или оксиэтилцеллюлозу получают фотоаппаратные фильтровые или защитные слои, поглощающие УФ-лучи области 300—400 м $\mu$ . I стабильны при изменении pH и остаются бесцветными после поглощения УФ-лучей. I получают конденсацией  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенилгидразина с бензальдегидом, содержащим группу, придающую растворимость, напр. OH, SO<sub>3</sub>H и COOH. Пример. Для получения Na-соли  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенил-3-сульфо-4-метоксибензальгидразона 12 г Na-соли 4-метокси-3-сульфобензальдегида растворяют в 120 мл горячей воды с 20 мл этанола. К горячему р-ру медленно добавляют 6,5 мл  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенилгидразина и 0,25 мл CH<sub>3</sub>COOH. После выдерживания в течение суток при комнатной т-ре выделившиеся кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Выход 14 г. Анализ: рассчитано: C 52,5, H 4,45; найдено: C 52,4, H 4,7. Описано получение других указанных I.

С. Бонгард

**62123 П.** Светокопировальный материал для диазотипии и его изготовление. Фредерик (Lichtpausmaterial für das Diazotypieverfahren und Verfahren zu dessen Herstellung. Frederick Joseph Edward) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. ФРГ 955110, 27.12.56

Подложку покрывают смесью из высушенного глиноземного пигмента с размерами частиц до 10  $\mu$  и пленкообразующего лиофильного (основного или амфотерного) азотсодержащего связующего в-ва (I). На 1—3 ч. пигмента берут 1 ч. связующего в-ва, слой обычным способом сенсibilизируют и получают све-

точувствительный материал для изготовления копий с повышенной плотностью изображения. В качестве I применяют природные или синтетич. азотсодержащие полимеры — казеин, соевый белок, желатину, клей и водорастворимые продукты конденсации низкомолекулярных альдегидов (в особенности HCON) с органич. основаниями, напр. дициандиамином, гуанидином, гуанилмочевниной, бигуанидом, меламином. Диазосоединения (II) и азокомпоненту (III) в виде водн. р-ра наносят одновременно или последовательно. II получают диазотированием *n*-аминодифениламина, *n*-фенилендиаминметасульфокислоты, *N*- $\beta$ -оксиэтил-*N*-метил-*n*-фенилендиамин, *n*-фенилендиамин. Получающиеся из этих аминов II применяют в виде сульфатов, хлорбензолсульфонатов или борфторидов и в виде двойных солей диазонийхлорида с ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> или SnCl<sub>2</sub>. В качестве III применяют 1-(сульфофенил)-3-метилпиразолон-(5), *n*-сульфоацетанид, 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоту, флоролюцин, 2-нафтол-3,6-дисульфокислоту. К сенсibilизирующим смесям прибавляют стабилизаторы (лимонную, винную и другие к-ты) или соли, напр. ZnCl<sub>2</sub>, а также антиоксиданты (тиомочевину) и другие вспомогательные в-ва, напр. низкомолекулярные спирты, влагопоглощающие в-ва — глицерин, глицин. Пример. Подложку равномерно покрывают смесью 6 вес. ч. глиноземного пигмента (с содержанием по крайней мере 99% частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> величиной 0,02—0,04  $\mu$  и с поверхностью 50—70 м<sup>2</sup>/г, 2,5 вес. ч. казеината натрия и 100 вес. ч. воды, сушат и сенсibilизируют р-ром (а): *N,N*-диметиланилин-*n*-диазонийхлорид 2; ZnCl<sub>2</sub> 5; 2,3-диоксинафталин-6-сульфокислота 3; лимонная к-та 5; тиомочевина 4; этиленгликоль 5,5; сапонин 0,1; вода 100. Материал экспонируют под позитивом, проявляют NH<sub>3</sub>-газом и получают позитивную копию с плотностью изображения, на 25—30% большей, чем в контрольном опыте.

К. Мархилевич

**62124 П.** Способ повышения скорости аммиачного проявления светочувствительных диазотипных материалов. Сьюлик, Херрик (Method of improving rate of ammonia development of light sensitive diazo-type materials. Sulich John, Jr, Herrick Clifford E., Jr) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2755185, 17.07.56

Для повышения скорости аммиачного проявления, особенно при низкой конц-ии NH<sub>3</sub>, в состав диазотипного светочувствительного слоя вводят производное тиомочевны (I). Один из атомов N I соединен через метиленовую группу с сильно электроотрицательной группой атомов С, содержащей группу >C=C<, непосредственно присоединенную к группе CH<sub>2</sub>; второй атом N является сильно основным, вследствие замещения алифатич. остатком или включения в насыщ. гетероцикл. кольцо. Типичные I имеют общее строение —CH=CH—CH<sub>2</sub>—NH—C(B)=S, где >C=C< содержится в углеводородном остатке, представляющем линейную цепочку атомов С или ароматич. кольцо;

B—NHR или —N<sub>2</sub>, где R—алифатич. остаток, Z—атомы для замыкания насыщ. гетероцикл. кольца. Особо указано применение I-аллил- и I-бензил-3- $\beta$ -оксиэтил-2-тиомочевны. I вводят в кол-ве от 1 до 5% от веса чувствительного р-ра. Пример. Для получения светочувствительной бумаги, дающей при аммиачном проявлении высокие цветные плотности, пригоден чувствительный р-р состава: вода 60 мл, этиленгликоль 5 мл, изопропиловый спирт 2 мл, винная к-та 5 г, 2-тиомочевина 5 г, I-аллил-3- $\beta$ -оксиэтил-2-тиомочевина 2,5 г, ZnCl<sub>2</sub> 4 г, 6,7-диокси-2-нафталинсульфокислота 4 г, комплексная соль *n*-диэтиламинобензолдиазонийхлорида и ZnCl<sub>2</sub> 2 г, сапонин 0,1 г, вода до 100 мл.

С. Бонгард



62125 П. Способ цветовой коррекции цветных фотографических изображений с помощью масок из азокрасителей. Валь, Хейльман, Глитенберг (Verfahren zur Farbkorrektur farben photographischer Bilder durch Azofarbstoffmasken. Wahl Ottmar, Heilmann Max, Glietenberg Eugen) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 956018, 10.01.57

Способ маскирования цветных изображений на трехслойных фотоматериалах с недиффундирующими компонентами позволяет получать маски из азокрасителей на любой стадии обработки после цветного проявления (ЦП) и отбеливания Ag, в том числе и в готовом цветном изображении. После обычного ЦП материал обрабатывают отбеливающим-фиксирующим р-ром (ОФР) с низким окислительным потенциалом, а затем на любой последующей стадии — р-ром диазониевого соединения (ДР). ОФР содержит комплексные соединения  $Fe^{3+}$  или  $Co^{3+}$  с органич. к-тами типа этилендиаминтетрауксусной к-ты и р-ритель галоидного серебра. ДР содержит диазониевого соединения и производные анилина, замещенные алкилом или атомом галоида и стабильные в кислой среде. Пример. Трехслойную пленку после ЦП последовательно (с промежуточными и заключительной тщательными промывками) обрабатывают в течение 8 мин. в ОФР состава: вода 1 л, Na-соль этилендиаминтетрауксусной к-ты 52 г,  $Na_2CO_3$  48 г,  $FeCl_3$  30 г,  $Na_2SO_3$  10 г,  $Na_2S_2O_3$  200 г и в течение 3 мин. в доведенном до pH 5  $CH_3COOH$  ДР состава: вода 1 л,  $CH_3COONa$  10 г, продукт взаимодействия диазотированного 5-хлор-2-толуидина и нафталин-1,5-дисульфокислоты 5 г. Если пленка содержит желтую компоненту 3',5'-дикарбоксанилид 4-стеароиламинобензолуксусной к-ты, пурпурную компоненту 1-(4'-фенокси-3',5'-сульфобензил)-3-стеароилпаразолон (5) и голубую компоненту 2'-метилоктадециламино-5'-сульфоанилид 1-окси-2-нафтольной к-ты, то наряду с пурпурным частичным изображением образуется желтое, а наряду с голубым — оранжевое маскирующее изображение. При голубой компоненте 2'-метилоктадециламино-5'-сульфоанилиде 1-окси-4-сульфо-2-нафтольной к-ты маскирующее изображение образуется лишь в пурпурном слое. С. Бонгард

62126 П. Сенситизатор для фототермографических веществ. Леви (Sensitizer for photothermographic substances. Levy Marilyn) [The United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2756146, 24.07.56

Светочувствительность (С) фототермографич. слоев (ФТС) изменяют тем, что в колл. связующую среду, в которой диспергирована фототермографич. соль Ag (I), вводят поверхностноактивное в-во (II). В качестве I указаны сукцинамидоксим, оксалат, цитрат и ацетат Ag, в качестве II — Na-соли лаурилсульфокислоты (III), тетрадецилсульфокислоты (IV), диоктилфосфорной к-ты (V), 2-этилгексилсульфокислоты (VI), гептадецилсульфокислоты (VII), а также алкильные эфиры полиэтиленгликоля (VIII). Особо отмечен ФТС, содержащий 2,1% желатины, 0,5—1% II, 3,6% I и 93,8—93,3% воды. В ряде случаев введение II повышает С ФТС (напр., при добавлении II к суспензии, содержащей сукциндамидоксим, III, IV или V). Иногда различные II оказывают неодинаковое действие, напр. С тиосемикарбазида Ag повышается при добавлении VI, но снижается при введении III, V, VII или VIII. С. Бонгард

См. также: Фотограф. эмульсии 59983, 60294, 60295, 60900, 63234. Скрытые изображения 60290—60293, 60297—60299. Хим. сенситизация 60296. Оптич. сенситизация 60304, 60305. Фотографич. проявление 60301—60303. Оптич. отбелив. в-ва 61950, 61952, 61953

## ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин

62127. Множественность происхождения аморфного вещества углей. Дюпарк (Pluralité d'origine des substances amorphes des houilles. Duparque A.), Proc. Internat. Comm. Coal. Petrol., 1956, № 2, 18—19. Discuss., 20 (франц.)

Рассмотрены история введения в петрографию углей понятия витрен, а также изменение комплекса ингредients органич. массы угля, включаемого в понятие витрен. Отмечается, что даже в случае полной гелификации лигнина однородного витрена не образуется, а появляются различные типы витрена, которые целесообразно объединить общим термином «силовитрен».

У. Андрес

62128. К вопросу о возможности и методах познания химического строения горючих ископаемых. Семенов С. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1956, вып. 5, 29—78

Автором высказаны соображения о стадиях и механизме превращений горючих ископаемых в процессе метаморфизма.

Г. Стельмах

62129. Роль газовой среды в процессах угледобычи. Эттингер, Ламба (Gas medium in coal-breaking processes. Ettinger I. L., Lamba E. G.), Fuel, 1957, 36, № 3, 298—306 (англ.)

Приведены результаты лаб. исследований твердости угля путем разбивания его грузом в газовой среде под давл. 40 ат. Выход мелочи < 0,5 мм в атмосфере  $CO_2$  и  $CH_4$  был в 1,34 и 1,25 раза больше, чем в воздушной среде. При одинаковых нарушениях первоначальной структуры угля воздействие газовой среды определяется ее адсорбционной способностью. Работа подтвердила правильность наблюдений в шахтах о влиянии насыщения углей газом на их твердость.

Б. Мокршанский

62130. Дифференциальный термический анализ углей. Берковиц (On the differential thermal analysis of coal. Berkowitz N.), Fuel, 1957, 36, № 3, 355—373 (англ.)

Сняты термограммы (ТГ) канадских углей разных марок с зольностью 7,5—10,6% и содержанием  $C_c$  73—90%. Опыты проводились в токе  $N_2$  при скорости подъема т-ры 6° в 1 мин. Закономерности изменения ТГ в зависимости от марки угля не найдено, но обнаружено сходство ТГ угля с ТГ гуминовых к-т, лигноцеллюлозы и в ряде случаев лигнина. Это указывает на сходство механизма пиролиза указанных в-в и на близость основных компонентов угля в структурном отношении к целлюлозе и лигнину. Приведены ТГ исследованных образцов.

А. Шахов

62131. Об усадке углей в dilatометре. Кудела (O významu dilatometrické kontrakce. Kúdela V.), Paliva, 1957, 37, № 6, 183—187 (чешск.; рез. русск., нем.)

В dilatометре Одиберта — Арню изучено влияние на усадку каменных углей петрографич. состава, подсушки и пр. и показано, что усадка может служить показателем перехода угля в пластич. состояние. При этом быстрое падение кривой усадки указывает на технологически однородный уголь, наиболее пригодный для коксования.

Л. Андреев

62132. Механизм окисления угля. Мазумдар, Ананд, Рой, Лахирри (Mechanismus der Oxydation der Kohle. Mazumdar B. K., Anand K. S., Roy S. M., Lahiri A.), Brennstoff-Chemie, 1957, 38, № 19—20, 305—307 (нем.)

Изучено изменение элементарного состава и содержания групп  $OH$ ,  $CO$  и  $COOH$  при окислении воздухом в течение 0—470 час. при 170° двух образцов углей

с различной степенью углефикации. Показано, что на всех стадиях окисления весь поглощенный О входит в состав указанных групп, преимущественно  $\text{COOH}$ . Образование их происходило за счет окисления алифатич. боковых цепей и гидроароматич. соединений, обнаруженных с помощью ИК-спектрометрии. Кольцевые связи в условиях окисления не разрушались.

Н. Гаврилов

**62133.** Отношение блестящего каменного угля к одностороннему сжатию. Макрей, Митчелл (The response of bright bituminous coal to unidirectional compression. Macrae J. C., Mitchell A. R.), Fuel, 1957, 36, № 4, 423—441 (англ.)

Приведены опытные данные по сжатию кубиков размером 6,5 мм, вырезанных из блестящих каменных углей (кларенов) с содержанием С на сухую беззольную массу в 82 и 87% при различных т-рах. Получены зависимости предельной прочности и модулей упругости углей от т-ры. Кривые изменения прочности дают один максимум при  $t = 120^\circ$  для одного угля и 2 максимума при  $t = 120^\circ$  и  $200^\circ$  для другого. Аналогичные данные получены как для макро, так и для микроскопич. масштабов опытов. Предельная прочность углей при комнатной т-ре была соответственно  $560 \text{ кг/см}^2$  и  $270 \text{ кг/см}^2$  и возрастала при нагреве. Уголь при сжатии не подчиняется закону Гука и не достигает пластич. состояния в изученном диапазоне т-р. Отмечено подобие реологич. свойств исследованных углей и бакелита, на основе которого высказано утверждение, что структура угля соответствует трехмерному полимеру.

Б. Мокршанский

**62134.** Механическая прочность черемховских углей при нагреве. Перепелица В. Н., Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 9, 79—94

Изучалось влияние предварительного нагрева черемховского угля на изменение механич. прочности, определяемой по методу Ребиндера. Найденно, что для увеличения срока службы углеразмольных агрегатов и снижения затрат энергии следует применять нагрев угля перед сушкой до  $400^\circ$  со временем выдерживания 15 мин.

И. Марьясин

**62135.** Микротвердость углей после термической обработки. Хонда, Канада (Microhardness of carbonized coal. Honda H., Sanada Y.), Fuel, 1957, 36, № 4, 403—416 (англ.)

Образцы углей (У) с различной степенью углефикации (от лигнитов до антрацита) с помолом 5—20 меш очищены флотацией в смеси бензола и  $\text{CCl}_4$  от фракции с уд. в.  $< 1,30$  и подвергнуты нагреванию до т-ры 200, 300 и т. д. до  $1000^\circ$  со скоростью нагрева  $2^\circ$  в 1 мин., а от  $1100$  до  $2000^\circ$  со скоростью  $20^\circ$  в 1 мин. Для термич. обработанных образцов определена микротвердость (МТ) по Виккерсу (МТВ) и Кноопу (МТК). Найденно, что МТВ имела минимум для У с содержанием с 90%. МТК до  $500^\circ$  не изменялась, далее возрастала до максимума при  $1200^\circ$  и затем падала до  $2000^\circ$ . Приведены значения модуля Юнга и другие данные.

Б. Мокршанский

**62136.** Английские угли. Обзор свойств и задачи научных исследований. Уондлесс (British coal seams: a review of their properties with suggestions for research. Wandless A. M.), J. Inst. Fuel., 1957, 30, № 201, 541—552 (англ.)

Приведены данные о составе и свойствах английских углей, содержания в них Ge, V и других элементов и указаны направления дальнейших исследований. Библ. 18 назв.

А. Шахов

**62137.** Активные группы в лигните. Муккерджи, Бховмик, Лахири (Active groups in lignite. Mukherjee P. N., Bhowmik J. N., Lahiri A.), Chemistry and Industry, 1957, № 20, 633—634 (англ.)

Определение групп ОН в углях и лигните (из южного Аркота в Индии) по методам Убальдини (с КОН) и ацетилированием показало, что найденное в углях кол-во групп ОН по обоим методам практически одинаково; в лигните кол-во ОН по методу Убальдини примерно вдвое меньше, чем определяемое ацетилированием, что авторы объясняют присутствием в лигните спиртовых ОН, примерно в одинаковом кол-ве с фенольными ОН.

Н. Гаврилов

**62138.** Химия угля и углехимическая промышленность. Ики (Iki Sadao), Кору тарту, Coal Tar, 1956, 8, № 11, 34—41 (японск.)

**62139.** Углерод и продукты его переработки. Блейкли (Carbon and carbon products. Blakeley T. H.), Purchas. J., 1957, 13, № 12, 538—543 (англ.)

Популярный доклад о свойствах углерода, методах его получения, применении его в качестве конструкционного материала в различных отраслях промышленности, в качестве адсорбента, для электродов, в атомных реакторах, в качестве топлива и т. д. М. Пасманин

**62140.** Химические продукты из угля. Саутер (Chemicals from coal. Sauter D. H.), Industr. Rev. Africa, 1957, 9, № 2, 13—14, 17, 58 (англ.)

Рассматриваются возможности промышленности Южной Африки в области произ-ва ароматич. и алифатич. соединений из угля (и других источников сырья).

Соединяя Африка, богатая дешевым углем, имеет все возможности для развития на этой основе промышленности синтеза.

М. Пасманин

**62141.** О химических процессах, совершающихся при саморазогревании торфа. Мэзль П. К., Горшков А. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та торф. пром-сти, 1957, вып. 15, 130—156

При нагревании торфа с водой высокомолекулярные в-ва — полисахариды и протеины распадаются на низкомолекулярные в-ва. Эти в-ва способны легко окисляться и благоприятствуют развитию микроорганизмов, что приводит к повышению т-ры. Наиболее интенсивно указанные процессы происходят при влажности торфа 15—50%.

В. Кельдин

**62142.** Изменение химического состава верхних торфов в зависимости от степени разложения. Чаикова В. Д., Раковский В. Е., Тр. Ин-та торфа АН БССР, 1957, 6, 32—37

Исследован торф 3 типов: мелкоторф, пушицево-сфагновый и комплексно-верховой. Установлено, что с увеличением степени разложения торфа во всех случаях наблюдается интенсивный распад углеводов и уменьшение содержания углеводного комплекса (пентоз и уроновых к-т). Одновременно повышается содержание гуминовых к-т и битумов.

А. Вавилов

**62143.** Сушка торфа. Вестергор (Tøkkings torv. Westergaard Rich), Tekn.-ukebl., 1957, 104, № 34, 748—757 (норв.)

Исследована искусств. сушка кускового торфа в бункере продуванием воздуха. При малых скоростях воздуха относительная влажность его на выходе может быть доведена до 90%. Кол-во испаряющейся воды зависит от т-ры и влажности воздуха. В условиях Осло за летний период на 1  $\text{кг}$  в-ва затраченной энергии в среднем может быть испарено 2,1  $\text{кг}$  воды.

Н. Богданов

**62144.** Метод уменьшения уноса при размокании цикле сушки фрезерного торфа. Любошиц И. Л., Тр. Ин-та энерг. АН БССР, 1957, вып. 3, 85—93

Для уменьшения уноса фрезерного торфа из циклов в атмосферу предложена измененная конструкция пневмогазовой сушилки — двухтрубная пофракционная пневмосушилка, позволяющая сушить торф по фракциям: мелкую до 0,5 мм и фракцию  $> 0,5$  мм составляющую основную массу торфа. При таком методе унос торфа не превышает 1%, т. е. уменьшает-



ся в 5—6 раз. Сушка в предложенном устройстве происходит по комбинированной схеме, т. е. по разомкнутому циклу (для 80% общего кол-ва торфа) в сочетании с замкнутым циклом (для 20% торфа). Приведены описание и схема сушильного устройства.

А. Вавилова

**62145. Общие итоги работ по флотации углей и перспективы ее научного и технического развития.** Пласин Н. Н., Тр. Ин-та горн. дела АН СССР, 1957, 4, 209—219

Рассмотрены вопросы теории, практики и аппаратуры для флотации углей, а также влияния некоторых факторов (особенно шламов) на флотацию. Намечены перспективы дальнейшего развития процесса. Библ. 10 назв.

А. Вавилова

**62146. Подготовка качественного топлива.**—(Preparation of quality fuel.—), Mechanization, 1957, 21, № 6, 82—84 (англ.)

Краткое описание установки для углеподготовки, производительностью 2500 т угля (У) в сутки (при двухсменной работе), установленной на шахте Дэйи Слоуп (США). На установке производится механич. обогащение, магнитная сепарация, мокрое обогащение на отсадочной машине производительностью до 300 т У в час и двухступенчатый рассев на вибрационном столе для разделения потока У на классы: 152—102; 102—51; 51—32; 32—6 мм; класс < 6 мм после отставания разделяется на фракции 6—1 мм и 1 мм — 0. Верхние фракции подсушиваются в центробежной сушилке и отправляются к потребителю, нижние — смешиваются с жидкостью из центробежной сушилки, отделяются в батарее циклонов от воды и направляются в поток фракций, идущих в центробежную сушилку.

Д. Цикарев

**62147. Улучшение флотации угля применением орошения пены.** Классен В. И., Пиккат-Ордынский Г. А., Кокс и химия, 1957, № 1, 15—19

Применение спец. устройства для орошения пены во флотационных машинах, обогащающих уголь, обеспечивает улучшение качества концентрата и повышение его выхода. Повышение эффективности вызвано увеличением кол-ва крупных малозольных зерен в пене, увеличивает суммарную поверхность пены и устраняет одновременное закрепление одной угольной частицы на нескольких пузырьках.

У. Андрес

**62148. Применение синтетических осветлителей при обогащении угля.** Флеминг (Clarificateurs synthétiques dans le lavage du charbon. Fleming H. W.), Chimie et industrie, 1958, 79, № 2, 141—143 (франц.; рез. англ., исп.)

На основе опыта работы углемойки в Руре приведены данные о целесообразности применения в качестве синтетич. осветлителей (СО) полиакриловых смол с мол. в. 50000—100000. При сильном разбавлении СО вызывают осаждение твердых частиц, взвешенных в воде, и ее осветление. Условия применения СО определяются предварительными лабор. опытами. Расход СО 0,1—0,5 г на 1 м<sup>3</sup> воды. Производительность мойки возросла при этом с 200 до 300 т в 1 час. Применение СО приводит к значительному сокращению времени, материалов и расхода воды.

А. Тяжелова

**62149. Отсадочная машина с полевошпатовой постелью для углеобогащения в Лодна (Индия).** Лахири, Саркар (Small coal feldspat iig washer at Lodna. Lahiri A., Sarkar G. G.), Indian Mining J., 1957, 5, № 1, 1—12, 16, 20 (англ.)

Сообщены результаты работы отсадочной машины, установленной в Лодна производительностью 70 т/час. При средней зольности исходного угля ~ 19% получены выходы в среднем концентрата 80—85%, продукта 5—7% и хвостов 10—15% с зольностями, соответственно 15,0—15,5; < 36 и 45—55%. Учитывая

низкое качество и трудную обогатимость углей месторождения Джахария, полученные результаты авторы оценивают как хорошие.

А. Шахов

**62150. Обогащение угольных шламов многосернистых углей с применением концентрационных столов.** Малиновский В. А., Сб. информ. по обогащению и брикетир. углей, вып. 1, 1957, 32—35

Применение укороченных с 2 или 3 деками концентрационных столов для обогащения угольных шламов многосернистых углей дает возможность снизить содержание S на 35% (при флотации на 18%). Производительность такого стола на угле крупностью < 1 мм — 9—10 т/час. Наилучшим методом работы является предварительная классификация шламов в адгезивно-гидравлич. классификаторе и в гидrocиклоне. Технич.-экономич. сравнение показывает, что для установки производительностью 60 т/час шлама при флотационном методе расходуемая мощность 293 кВт и нужная площадь пола 127 м<sup>2</sup>, при рекомендуемом методе соответственно 45 кВт и 109 м<sup>2</sup>.

М. Пасманик

**62151. Вибрационная центрифуга для обезвоживания мелкого угля.** Зарубин Л. С., Каминский В. С., Шлау А. В., Сб. информ. по обогащению и брикетир. углей, 1957, вып. 3, 11—18

Описание и схема обезвоживающей центрифуги, в которой осадок продвигается по ротору под действием осевых вибраций. Дано математич. обоснование преимуществ вибрационной центрифуги по сравнению с центрифугой с инерционной выгрузкой осадка.

А. Вавилова

**62152. Сигнализация блокировки подачи угля на силосы.** Гетманский П. В., Кокс и химия, 1958, № 2, 56

Разработана схема сигнализации, обеспечивающая контроль заполнения углем каждого из 12 силосов цеха. Схема и описание сигнализации приводятся.

А. Вавилова

**62153. Транспорт угля по трубопроводу.** Добер (Pipeline transportation of coal. Dauber Clarence A.), Black Diamond, 1957, 138, № 10, 26, 28, 34; Mechanization, 1957, 21, № 4, 111—115; Combustion, 1957, 28, № 10, 39—43 (англ.)

Описание сооруженного в штате Огайо, близ Кливленда (США), трубопровода для транспорта угля в кол-ве 1,25 млн. т в год на расстояние ~ 170 км для питания электростанции мощностью 660 000 кВт. Уголь подается в виде 50%-ной суспензии в воде.

Б. Мокршанский

**62154. Придание буроугольным брикетам водоустойчивости и устранение их самовозгорания.** Козко А. И., Сб. информ. по обогащению и брикетированию углей, 1957, вып. 3, 29—35

Приведены способы и результаты пропитки буроугольных брикетов различными нефтями и продуктами их переработки (мазуты марки 20 и 40, флотский 12, соляровое и антраценовое масла, моторное топливо) для придания им водоустойчивости. Описаны методы хранения брикетов, устраняющие возможность их самовозгорания.

А. Вавилова

**62155. Углемасляной пек — связующий материал для брикетирования углей.** Степаненко М. А., Матусьяк Н. И., Гоголева Т. Я., Кокс и химия, 1957, № 1, 32—35

Исследованиями доказана возможность применения углемасляного пека в качестве связующего для брикетов. Найдены оптимальные условия для угля марки Т: кол-во пека с т. размягч. 65—75° 12% от веса шихты; измельчение угля до 3 мм; т-ра перемешивания шихты и перед прессованием 150°; т-ра пресс-формы 95°; давление прессования 400 кг/см<sup>2</sup>.

У. Андрес

**62156.** Вопросы хранения угля на складах. Гильмо (Le problème des stocks de houille excédentaires. Guilmot Jacques), Ann. sci. écon. appl., 1957, 15, № 3, 279—310 (франц.)

Рассматриваются техно-экономич. аспекты хранения угля (У) в свете значительных колебаний потребления его в странах Западной Европы. При хранении наблюдается измельчение У от атмосферных воздействий и понижение теплотворности его на 2—11%, достигающее максимума через 2—3 недели после выкладки штабеля; оно обычно прекращается на 7—9 месяце хранения. Для предотвращения самовозгорания У высота штабеля не должна превышать 1,5—5 м в зависимости от характера У, а вес У в штабеле нужно ограничивать 200 т.

**62157.** Вязкоупругие свойства угля при нагревании. Фицджералд (Viscoelastic properties of coal during carbonization. Fitzgerald D.), Fuel, 1957, 36, № 4, 389—394 (англ.)

В видоизмененном пластометре Гизелера с мешалкой, на оси которой укреплено зеркало, исследованы упругие свойства угля (выход летучих в-в 25%) в пластич. состоянии при 435—450°. Упругие свойства пластич. массы угля характеризовались по перемещению отраженного луча света после снятия приложенного к мешалке усилия. Проведенные опыты показали, что упругость пластич. массы угля проявляется как мгновенно, так и с замедлением; время задержки также является характерным параметром. Даны графики изменения модулей упругости и высказаны соображения о связи упругих свойств угля с его структурой.

**62158.** Использование газовых углей в шихтах южных коксохимических заводов. Тютюников Ю. Б., Солдаткин А. И., Двужильная Н. М., Котельников С. Б., Родштейн П. М., Мугуев Г. Д., Тарасов Д. А., Кокс и химия, 1957, № 2, 20—23

На Ждановском коксохим. з-де испытана работа коксовых печей на шихте состава (в %): Г 30; ПЖ 30; К 20; ПС 20. Выход валового кокса снизился с 78,22 до 76,97, а газа, бензола и смолы повысились соответственно на 2,28; 14,8 и 3,5%. Приведены характеристики кокса и показатели работы доменной печи на опытном коксе.

**62159.** Характеристические элементы в процессе коксования каменного угля. Сообщение 1. Относительное природного битума из коксующегося угля. А. Нефтяной кокс. Блум И. Л., Ж. электротехн. и энергетич. Акад. РНР, 1956, 1, 161—178

В результате проведенной работы сделан вывод о том, что между каменным углем и антрацитом, с одной стороны, и нефтяным коксом, с другой, существуют некоторые общие элементы, касающиеся как их состава, так и некоторых свойств, хотя генетически они являются совершенно различными материалами. Библ. 17 назв.

**62160.** Местные изменения качества кокса в камере коксовой печи. Хироши, Широ (Hiroshi Joh, Shiro Ida), Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, 35, № 351, 411—427 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты исследований причин колебаний качества кокса в равных условиях коксования, т. е. при однообразии в сорте, качестве и крупности загружаемого угля, одинаковом режиме нагрева и пр. Показано, что наибольшее влияние на качество кокса оказывают прежде всего объемный вес (степень уплотненности) угольной загрузки, а также распределение т-ры в коксовой камере. Даны схемы примененной спец. лабор. аппаратуры.

**62161.** Кокс для цветной металлургии. Бобрышев Н. К., Стандартизация, 1957, № 6, 49

Дается оценка стандартов «Кокс каменноугольный для шахтных печей з-дов цветной металлургии. Технические условия» (ГОСТ 8203-56) и «Кокс каменноугольный для трубчатых печей з-дов цветной металлургии. Технические условия» (ГОСТ 8204-56), введенных в действие в 1957 г.

**62162.** Прочность коксов из углей с высоким выходом летучих веществ; использование в опытных коксовании пластометрических измерений. Гиллингс, Лосон (The shatter strength of cokes from high-volatile coals: use of plastometer measurements on blends for test-oven experiments. Gillings D. W., Lawson W.), J. Inst. Fuel, 1957, 30, № 199, 446—460 (англ.)

Исследовано влияние на качество кокса изменения состава коксовой шихты путем добавления углей разных марок, а также минер. в-в, при одновременном изучении пластометрич. свойств, применяемых для коксования смесей. Качество кокса оценивали по остатку барабанной пробы на сите 37 мм. Коксование производили в опытной печи на 1/2 т в течение 17 час. Пластометрич. определения велись с помощью пластометра Гизелера. Установлено, что для образования хорошего кокса необходим подбор углей, обеспечивающих достаточную длительность пластичного состояния и вязкость в пределах от 10<sup>4</sup> до 10<sup>5</sup> пуаз.

**62163.** Структура кокса II. Физические свойства кокса, полученного из различных шихт. Иноуэ, Ронпонги (Structure of coke II—physical properties of cokes produced from various blended slacks. Inoue Kotsuya, Rorpongi Akira), Fuel, 1955, 34, № 4, 471—479 (англ.)

Приведены определения электрич. сопротивления (ЭС) кубиков и порошков кокса и высказаны соображения о связи ЭС со структурой кокса. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 16975.

**62164.** Производство кокса из некоксуемого угля. Барбу, Штефанеску (Fabricarea cocsului din carbuni necocsificabili. Barbu Ilie Ștefănescu Ion), Metalurgia și constr. maș., 1957, 9, № 1, 41—50, 94 (рум.; рез. русск., франц.)

Оцениваются различные пути расширения угольной базы коксования. Подробно описан разработанный метод получения металлургич. кокса из румынских неспекающихся углей, основанный на предварительном полукоксовании углей, брикетировании полукоксов с добавкой связующего (4,5%) и коксовании брикетов. Полученный брикетокс дает остаток в барабане Сундгрена 320—330 кг, пористость его 35—45%. Опытная доменная плавка в малой печи на этом коксе дала удовлетворительные результаты. Отмечается, что полукоксование может быть заменено среднетемпературным коксованием (при 700°).

**62165.** Кокс из некоксуемых углей. Часть IV.

Влияние добавок нефтяного кокса и связующих на качество коксбрикетов. Барбу, Штефанеску, Нистор (Cocs din carbuni necocsificabili IV. Influența cocsului de petrol, a lianțtilor și a carbunelui crud în rețeta cocsului brichete. Barbu I., Ștefănescu I., Nistor Narcissa), Rev. minelor, 1956, 7, № 12, 641—643 (рум.; рез. русск., нем.)

Приведены данные опытов использования нефтяных коксов и различных связующих для произ-ва металлургич. кокса из местных некоксуемых углей. Кратко описан примененный способ введения в шихту полукоксов. Часть III см. РЖХим, 1958, 30092.

**62166.** Исследование разрушаемости классов кокса и новый метод оценки его качества. Гинсбург Я. Е., Кокс и химия, 1957, № 9, 29—36

Из трех крупных классов > 80, 80—60 и 60—40 мм наименее прочным является класс > 80 мм, более



прочным — класс 60—40 мм. Его следует считать основным классом в насыпной массе кокса, определяющим начальные показатели газопроницаемости ее. Для оценки качества кокса предложен комплексный показатель, в основу которого положена характеристика устойчивости испытуемого кокса. М. Пасманик 62167. Международная классификация коксов. Международная стандартизация методов определения физических свойств коксов. (Classification internationale des coques. Normalisation internationale de la mesure des propriétés physiques des coques.—), Circ. inform. techn. Centre docum. sidér., 1957, 14, № 7, 1441—1450 (франц.)

Сообщение о заседаниях Рабочей группы Комитета по углю Европейской экономической комиссии. Обсуждались вопросы стандартизации методов определения гранулометрич. состава механич. прочности, насыпного веса, кажущегося и истинного уд. веса, пористости и других свойств. Приводятся резолюции по дискуссии. Н. Гаврилов 62168. Получение кокса и углехимических продуктов на заводе сталелитейной компании в Мериленде (США). Брейнин (Coke, chemicals and steel. Brannin M. Lelup), Coal Utiliz., 1957, 11, № 9, 22—26 (англ.)

Описание работы крупного з-да, перерабатывающего 16 500 т угля в сутки и располагающего 752 коксовыми печами; кроме кокса з-д выпускает газ, каменноугольную смолу, сырой пиридин, нафталин, легкое масло, сульфат аммония и серную к-ту. М. Пасманик 62169. Основные вопросы переработки высокотемпературной каменноугольной смолы в Польше.

Часть II. Щепаник (Podstawowe wytyczne przetworu smoly węglowej wysokotemperaturowe w Polsce. Szczes 11. Szczepanik R.), Przem. chem., 1956, 12, № 7, 358—363 (польск.; рез. русск., англ.)

Приведены данные по произ-ву угольных смол различных видов в Польше, по усредненным выходам из высокотемпературных каменноугольных смол коксохим. з-дов возможных продуктов их разгонки, а также по развитию переработки этих смол. Сделаны общие выводы о значении для Польши каменноугольных смол коксохим. з-дов и о необходимости расширения ассортимента вырабатываемых хим. продуктов, с постановкой дальнейших исследований по использованию этих смол с целью получения сырья для хим. пром-сти. Часть I см. РИХим, 1958, 47991. К. З. 62170. Определение зольности малозольных смол и пеков. Виенковская, Лесняк (Oznaczenie zawartości popiołu w smolach i pakach niskopopiołowych. Wnękowska Lidia, Leśniak Jadwiga), Chem. anal., 1957, 2, № 1, 29—34 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан метод определения золы при ее содержании < 0,03% в смолах и пеках, состоящий в медленном сжигании навески анализируемого в-ва (~ 0,5 г) в карцевой трубке в потоке O<sub>2</sub>; трубка постепенно нагревается до 800° в электропечи. Продолжительность анализа ~ 6 час. J. Vaedtke 62171. Дефеноляция подсмольных вод простыми виниловыми эфирами. Богданова А. В., Шостаковский М. Ф., Плотникова Г. И., Ж. прикл. химии, 1957, 30 № 12, 1872—1874

В лабор. условиях исследована возможность применения винилфенилового и винилбутилового эфиров и их ацеталей для экстракции фенолов из подсмольных вод полукоксования бурых углей с содержанием летучих и нелетучих фенолов соответственно 1,73 и 3,15 г/л. Установлено, что указанные экстрагенты могут быть применены для экстракции фенолов самостоятельно либо в комбинации с бутилацетатом. Извлечение летучих фенолов в большинстве опытов ко-

леблется в пределах 55—0—86,8, а нелетучих 25,1—53,1%.

А. Шахов 62172. Влияние добавок молотой резины на свойства буроугольных пеков. Лейбниц, Гундерман Фроммельт (Einfluß von Gummimehlzusätzen auf die Verformungseigenschaften von Braunkohlenteer-Weichpech. Leibnitz Eberhard, Gundermann Erich, Frommelt Wally), Chem. Technik., 1957, 9, № 10, 577—580 (нем.)

Добавка к пекам молотой резины в кол-ве 5 и 10% в сухом виде и в р-ре в маслах и в тетралине вызывала значительное изменение точки каплепадения, т-ры размягчения и вязкостных характеристик. Предварительное набухание добавки в маслах не рекомендовано.

Н. Гаврилов 62173. Пути рационального использования фусов коксохимических заводов. Пятунин И. К., Бабин Е. П., Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 11, 97—102

Проведена работа по повышению транспортабельности фусов для более широкого использования их при комплексной переработке мелкодисперсных материалов. Показана возможность использования фусов в качестве связующего материала при брикетировании или углеродистой присадки в восстановительных процессах. Библ. 8 назв. А. Вавилова 62174. Опыт замены брусковой насадки на фасонную на коксовых печах Калининградского коксогазового завода. Черняк Д. А., Лабути-Горский Ю. В., Кауфман А. А., Кокс и химия, 1957, № 8, 27—28

Замена насадки была проведена таким образом, что серийность при выдаче кокса была сохранена. На период ремонта газовые регенераторы использовали как воздушные, а воздушные как газовые. Замена насадки улучшила температурный режим батареи, повысила выход металлургич. кокса, обеспечила повышение т-ры в крайних отопительных каналах и резерв тяги дымовой трубы летом; кроме того, она улучшила условия труда, устранив просыпание шихты. М. П. 62175. Автоматическое регулирование обогрева коксовых печей по перепаду разрежений вверху газовых регенераторов. Мосяков Г. В. Кокс и химия, 1958, № 1, 25—29

Предложена схема автоматич. регулирования обогрева коксовых печей по перепаду величин разрежения восходящего и нисходящего потоков вверху газовых регенераторов. Постоянство разрежения поддерживают регулированием на восходящем потоке подачи газа на обогрев, на нисходящем — тяги в боровых. При изменении величины теплоты сгорания газа для поддержания неизменным кол-ва тепла, подаваемого на коксовую батарею, изменяют кол-во отопительного газа, сохраняя постоянным кол-во воздуха. Произведен расчет величины перепада разрежений при изменении теплоты сгорания газа. Предлагаемая схема автоматизации упрощает и делает более точным регулирование обогрева, уменьшает расход тепла на коксование: 630 ккал вместо 674 ккал на 1 кг сухой шихты. А. Вавилова 62176. О строении дегте-битумных смесей. Бернейс, Вуд (Zur Struktur von Mischungen aus Steinkohlenteer und Bitumen. Berneis K., Wood L. J.), Bitum., Teere, Asphl., Pechе und verw. Stoffe, 1956, 7, № 11, 419—421 (нем.)

Из каменноугольного дегтя газового з-да и двух битумов с пенетрацией 80 и 100 были составлены различные смеси и для них определены т-ры размягчения и содержание нерастворимых в бензоле в-в. Отмечен ряд аномалий, подвергнутых обсуждению. А. К. 62177. Исследования по полукоксованию в псевдооживленном слое. Ионеску, Ангел (Cercetări

asupra fabricării semicocsului prin fluidizare. Ionescu D. Miti, Anghel Valeriu), Metalurgia și constr. maș., 1957, 9, № 12, 19—24 (рум.; рез. русск., франц., нем.)

Излагаются результаты исследований по полукоксованию румынских углей с последующей проверкой возможности использования полукокса в качестве отощающей примеси в шихте коксовых установок взамен полукокса из печей Абдергальдена. Новый способ осуществлен в промышленном масштабе. Г. Бонвеч

62178. Баланс элементов в процессе полукоксования Азейского угля при различных температурах. Перепелица А. Л., Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 9, 129—135

Опытное полукоксование проводили в реторте с загрузкой угля 150 г при т-рах 500, 600 и 700° с выдержкой 3 часа. Составлены материальные балансы процессов полукоксования по выходам С, Н, N, S, O и теплотворностям отдельных продуктов и установлена зависимость материальных балансов от конечных т-р полукоксования. И. Марьясин

62179. Состав первичной буроугольной смолы. III. Азулены. Ланда, Ромовачек, Ромовачкова (Über die Zusammensetzung von Braunkohlen-Schwelteer. III. Die Azulene. Landa S., Romováček J., Romováčková H. H.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 3, 1023—1028 (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1958, 30097

62180. Термическая экстракция и растворение керогена сланца. Томпсон, Прин (Thermal extraction and solution of oil shale kerogen. Thompson William R., Prien Charles H.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part I, 359—364 (англ.)

На примере 2 различных сланцев с содержанием органич. в-ва 12,5 и 27,4% и концентрации с 46,3% исследовано влияние т-р 200, 300 и 400° на экстракцию керогена сланцев тетралином в автоклаве высокого давления. Соотношение р-ритель: сланец было 2:1 для сланцев и 3:1 для концентрата. При 400° выход экстракта доходил до 70% от содержания органич. в-ва в сланце для всех трех образцов. На основании анализа данных по изменению отношения С:Н в получаемом экстракте и данных по изменению энтальпии процессов пиролиза, растворения и сольватации авторы делают заключение о том, что органич. в-во сланца химически связано с неорганич. массой. Н. Лапидес

62181. Исследование природы и кинетики образования асфальтенов окисленных сланцевых битумов. Лийв Э. Х., ENSV Teaduste Akad. toimetus Tehn. ja füüs.-matem. teaduste seer., Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1957, 6, № 1, 79—89 (рез. эст., нем.)

Исследованы асфальтены (А), выделенные из тяжелых остатков перегонки туннельной сланцевой смолы и из окисленных битумов марки БС-3. Установлено резкое различие между р-циями конденсации, протекающими при получении битума в различных температурных условиях. А. Шахов

62182. Исследование процессов первичных термических превращений основных составляющих средних фракций сланцевой смолы. Сообщение 2. Зеленин Н. И., Чернышева К. Б., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, вып. 6, 144—162

Приведены результаты дальнейшего исследования поведения отдельных групп соединений средних фракций генераторных сланцевых смол в температурных пределах обычных перегонки (Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 33781). Освещены вопросы термич. превращений фенолов, углеводородной части дизельной фракции и суммарной дизельной фракции.

62183. Производство искусственного жидкого топлива и химических продуктов из сланцевой смолы.

Феофилов Е. Е. В сб.: Хим. переработка топлива М., АН СССР, 1957, 128—135

Обзор методов переработки смолы прибалтийских сланцев для получения искусств. жидкого топлива (автомобильного бензина, дизельного топлива, флотского мазута) и хим. продуктов (битумов, фенолов для пластмасс, лаков, нейтр. кислородных соединений для произ-ва флотореагентов, пластификаторов). А. В.

62184. Получение сульфокатионитов из кокса сланцевой смолы. Кожевников А. В., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1956, вып. 5, 253—266

При коксовании генераторной сланцевой смолы в кубе при 420° получен с выходом 63% дистиллят и 29% кокс с содержанием (в %): С 90,79; Н 3,53; О 4,30. Кокс был размолот до 3 мм и обработан в течение 3 час. последовательно 2 раза тремя объемами олеума с 10—11% SO<sub>3</sub> при подъеме т-ры со 110 до 280°. Полученный с выходом 120% сульфуголь промыт водой и рассеян на фракции (выход фракций в % 1—2 мм 26,6; 0,5—1 мм 28,1; 0,25—0,5 мм 24,3). Обменная способность по иону Ca<sup>2+</sup> найдена 2,1 мг-экв/г.

62185. Горючий сланец — кукурент и процесс его горения. Райдмаа (Kukersiit — põlevkivi ja teema põlemisest. Termalisi analüüse ja struktuur. Raidma K.), Uue tehn. büll. ENSV Ehitusmaterjal tööst. ministeerium, 1956, № 4, 58—62 (эст.)

62186. Методы сухой сероочистки газов. Обзор. Смит (Dry methods for removing hydrogen sulphide from gases. A survey. Smith Bengt. Chalmers tekn. högskol handl., 1957, № 184, 65 pp., ill.) (англ.)

62187. Удаление из газа органических соединений серы. Брумхед (The case for organic sulphur removal. Broomhead F.), Gas. J. 1958, 293, № 4933, 215—217 (англ.)

Рассматривается влияние органич. соединений S, присутствующих в газе, на эксплуатацию и постановление комитета Института инженеров газовой промышленности о предельно допустимом содержании S в газе для достижения которого необходима комбинация методов очистки (промывка и каталитич. очистка газа), что повлечет за собой удорожание газа. М. П.

62188. Упругости паров водных растворов аммиачных солей при различных концентрациях и температурах. Террес, Аттиг, Чертер (Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Ammoniakwäsche von Steinkohlenrohgas und der Ammoniakwasser-Konzentration. Die Messung der Partial- und Gesamtdrucke von wässrigen Ammoniumsalslösungen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur. Terres Ernst, Attig Walter, Tschertner Fritz), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 23, 577—582 (нем.)

Приводятся данные измерений парц. давления водн. аммиачных р-ров аммиачных солей различной конц-ии (от 1 до 4—7%, считая на NH<sub>3</sub>) при т-рах: от 10 до 40° для NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, от 20 до 80° для NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>CNS и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для всех р-ров значения парц. давления экстраполируются к 95°. На основании полученных данных рассматривается протекание процессов улавливания NH<sub>3</sub> из сырого каменноугольного газа и получения конц. аммиачной воды. Б. Энгелин

62189. Применение каустического магнетита для разложения связанных солей аммиака. Лейзеров И. М., Кокс и химия, 1957, № 10, 55—56

В процессе работы приколонков известково-аммиачных колон на тарелках их постепенно отлагается труднорастворимый в воде осадок CaSO<sub>4</sub>, что затрудняет работу и требует каждые 4—5 недель разборки и чистки тарелок. Автором предложено заменять известковое молоко магnezальным, приготовленным из каустического магнетита, что позволит избежать указанного неудобства. Образующийся MgSO<sub>4</sub> хорошо



растворим в воде и растворимость его с повышением температуры увеличивается. М. Пасманик

62190. Влияние концентрации двуокси углерода на газификацию искусственного графита. Рао, Питерсен (Effect of carbon dioxide concentration on gasification of artificial graphite. Rao P. V. N. Ramachandra, Petersen E. E.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part I, 331—336 (англ.)

Изучена реакция  $C + CO_2 = 2CO$  на образцах электродного графита диам. 12,7, высота 50 мм (вес 9,4 г; плотность  $1,53 \text{ г/см}^3$ ) при  $1057^\circ$  со смесями  $CO_2 + He$  с концентрацией  $CO_2$  25, 50, 75 и 100% по объему при постоянной скорости  $CO_2$  2 л/мин. Потери веса образца непрерывно регистрировались с помощью весов. Найденно, что суммарная скорость реакции была пропорциональна концентрации  $CO_2$ . Порядок реакции первый. Тормозящего действия  $CO$  на скорость реакции не установлено.

Н. Лапидес

62191. Значение метода трамбования в польской коксохимической промышленности. Калиновский, Шпилевич (Znaczenie ruchu ubijanego w polskim przemyśle koksochemicznym. Kalinowski Bohdan, Szpilewicz Aleksander), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 6, 244—246 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

На 59 батареях (из 64) 19 коксохимич. заводов Польши применяется метод трамбования загружаемой шихты. Столь широкое введение этого метода объясняется особенностью сырьевой базы (45,4% углей газовых в загружаемой шихте, содержание летучих в ней > 30%, она отличается пониженной спекаемостью и т. д.) и необходимостью поэтому усиленного дробления шихты (96% ее с зерном < 3 мм). Благодаря трамбованию насыщенной вес шихты (при ее влажности 8%) составляет в среднем  $1050 \text{ кг/м}^3$  или на 40% выше, чем при обычной засыпке; понижена истираемость кокса (на 3—5 пунктов по методу Миккум); повышена механич. прочность кокса; хотя период коксования при этом увеличен на 5% и несколько уменьшен коэф. использования объема камер, но переработка угля на единицу объема камер повышена на 25%. Отмечается, что введение трамбовки позволило повысить выход наиболее ценной фракции кокса > 40 мм и уменьшить выход фракции  $0 \div 10 \text{ мм}$ . Рассмотрены возможности борьбы с отрицательными явлениями трамбования (уменьшение теплопроводности шихты, трудности процесса трамбования, повышение капитальных затрат на сооружение коксовых печей и др.) путем конструктивных усовершенствований печей, повышения техники трамбования, улучшения условий обогрева камер и др.

К. Зарембо

62192. Газификация углерода водяным паром в присутствии катализаторов. Кислых В. И., Шишачков Н. В., Газ. пром-сть, 1957, № 10, 7—11

Проведены опыты газификации древесного угля с катализаторами  $K_2CO_3$ ,  $FeCl_3$  и  $CuCl_2$ , вносимыми с потоком водяного пара. Отмечено снижение энергии активации процесса и увеличение скорости образования  $CO$  и  $CO_2$ .

М. Пасманик

62193. Теоретическое исследование рециркуляции газов в газогенераторных установках. Маслеников М. С., Сб. научн. тр. Ивановск. энерг. ин-та, 1957, вып. 7, 86—102

Теоретическим расчетом газогенераторного процесса с рециркуляцией отработанных газов или генераторного газа (ГГ), показано, что возврат части ГГ улучшает состав конечного газа за счет снижения доли  $N_2$ . Оптимальные значения доли возврата должны определяться опытом; при рекомендуемой величине возврата 0,2 теплотворность газа возрастет на 8—10% по сравнению с обычной. Возврат отработанного газа ухудшает конечный газ. Н. Гаврилов

62194. Гидродинамика процесса подземной газификации. Файнгольд С. И., Губергриц М. Я., Бродская Б. Х., ENSV Teaduste Akad. toimetus. Tehn. ja füüss.-matem. teaduste seer., Изв. АН ЭстССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1957, 6, № 1, 68—78 (рез. эст., англ.)

При подземной газификации твердых топлив оптимальным гидродинамич. режимом для создания канала и ведения процесса является сбалансированный режим, при котором дутье подается в пласт под давлением, а эвакуация ведется под разрежением. Авторами предложены модифицированные уравнения для определения газопроницаемости пласта и коэф. утечек дутья.

М. Пасманик

62195. О методике расчета потерь дутья, угля и газа. Семенов Д. К., Подземн. газифик. углей, 1958, № 1, 55—60

Указывая на необходимость уточнения методики расчета потерь дутья и газа, применяемой на станциях «Подземгаза», автор предлагает разработанную им методику расчета потерь дутья, угля и газа, позволяющую определить: потери дутья в процессе сбоя; потери дутья в процессе газификации; потери сбоячного газа и газа газификации; общие потери угля в недрах; потери угля в недрах в виде газа и в виде остатка угольных запасов.

Г. Бонвеч

62196. Использование торпедных перфораторов при сооружении подземных газогенераторов. Пронин В. И., Соколов Д. А., Подземн. газифик. углей, 1958, № 1, 51—54

На основе результатов предварительного исследования возможности прострела подземного канала торпедным перфоратором типа ТПК авторы предлагают способы прострела каналов в буровых пластах на вертикальных скважинах и дутьевых каналов при газификации наклонных угольных пластов. Проведена схема глубинного оборудования для нарезки горизонтальных каналов.

Г. Бонвеч

62197. Техника изучения сжигания угля. Данингем (Combustion pot technique. Dunningham A. C.), Engng and Boiler House Rev., 1957, 72, № 6 194—197 (англ.)

Дано краткое описание топки, применяемой Горным бюро США для изучения процесса сжигания твердых топлив в слое и в частности на цепной решетке, и техника проведения аналогичных работ в Англии. Приведены основные результаты изучения процесса горения угля в слое, включая вопросы разбухания угля, структуры и температуры слоя коксования и шлакования, роли шлаково-зольной подушки, управления и замера подачи первичного воздуха, а также розжига слоя и распространения пламени.

Б. Мокршанский

62198. Влияние стадии воспламенения на общую интенсивность и характеристики процесса горения твердого топлива. Шафир В. Н., Тр. Ставропольск. с.-х. ин-та, 1956, вып. 7, 549—558

Приводятся результаты исследования на лабораторной установке зависимости максим. скорости горения, времени достижения максим. скорости горения и недожога топлива от времени воспламенения. Показано, что стадия воспламенения оказывает влияние не только на интенсивность, но и на экономичность процесса горения твердого топлива: уменьшение времени воспламенения приводит к значительному уменьшению механич. недожога.

В. Кельцев

62199. Роль реакции восстановления углекислоты при горении кокса. Чуханов С. Ф. (Die Rolle der Kohlendioxid-Reduktionsreaktion bei der Koksverbrennung. Tschuchanov S. F.), Brennstoff-Chemie, 1957, 38, № 19—20, 289—297 (нем.)

Автор считает, что в промышленных топках, печах и газогенераторах реакция восстановления  $CO_2$  коксом протекает в «кинетической» области и гидродинамика

процесса не влияет сколько-нибудь заметно на интенсивность р-ции. Выполненное исследование позволяет наметить пути интенсификации процесса восстановления  $\text{CO}_2$  углеродом в промышленных топках путем повышения т-ры, или же увеличением активности кокса, в то время как увеличение массообмена повышением скорости дутья не приводит к положительным результатам.

Н. Гаврилов  
62200. О методах определения температуры сгорания топлив. Шёберль (Über die Methoden zur Ermittlung der Verbrennungstemperatur von Brennstoffen. Schöberl H.), Gaswärme, 1957, 6, № 11, 351—358 (нем.).

При существующих методах определения т-ры сгорания с учетом диссоциации найденная т-ра находится между теоретич. и действительной т-рой пламени, так как не учитывается отдача тепла в атмосферу в момент образования пламени. Предложен графич. метод определения т-ры пламени. Применение его для определения т-р сгорания различных сортов газа в мартеновской печи показало, что подогрев газа и воздуха может дать нужную т-ру сгорания в случае низкокалорийного газа. Для достижения т-ры сгорания в  $2470^\circ$  при теплопроводности  $38000 \text{ ккал/м}^3$  необходим подогрев в  $140^\circ$ , при  $3500 \text{ ккал/м}^3$   $320^\circ$  и при  $3000 \text{ ккал/м}^3$   $630^\circ$ . При одинаковом теплосодержании на т-ру сгорания оказывает влияние состав газа. Так добавление к коксовому газу, вместо генераторного, водяного газа снижает т-ру сгорания. М. Пасманик

62201. Определение плавкости золы топлив и шлаков с помощью микроскопа. (Die Bestimmung des Schmelzverhaltens von Brennstoffasche und Schlacken mit dem Erhitzungsmikroskop. H. K.), Bergbau-Rundschau, 1957, 9, № 7, 387—389 (нем.).

Образец золы или шлака весом  $\sim 0,03 \text{ г}$  формируется на ручном прессе в таблетки высотой 3 мм. Таблетки нагреваются в электр. печи; теневое изображение их, увеличенное микроскопом, проектируется на экран и может быть сфотографировано в последовательных фазах разогревания с одновременной фиксацией соответствующих т-р. Разработаны конструкции приборов с автоматич. регистрацией т-р и с одновременным получением увеличенных фотоснимков испытуемой пробы с поляризационной установкой для получения отраженного изображения. Определения проводятся в токе инертных газов (смесь  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ) или в воздушной среде. При испытании на приборе золы каменного угля наблюдали: при  $960\text{--}1160^\circ$  усадку с уменьшением высоты и диаметра таблетки, но без признаков плавления, изменение в очертаниях ее при  $1180^\circ$ , вспучивание при  $1210^\circ$ , точку полусферического состояния при  $1270^\circ$ , начало растекания при  $1430^\circ$  и равномерное растекание при  $1470^\circ$ . Н. Гаврилов

62202. Сжигание пылевидного угля в вертикальном каротубном котле. Гопал-Рао, Дас-Гунта, Лахири (Pulverized coal firing in a vertical fire-tube boiler. Gopal Rao S., Das Gupta S. K., Lahiri A.), J. Instn. Engrs (India), 1957, 37, № 9, Part 2, 913—928 (англ.).

Описаны результаты сжигания пылевидных углей под вертикальным котлом Кохрэн с поверхностью нагрева  $12,9 \text{ м}^2$  с 58 горизонтальными дымогарными трубками. Применяли 2 горелки: щелевую (длиннопламенную) и рассеивающую турбулентного типа. Пылевоздушный поток вводился тангенциально в топочной камере. Сжигали угли с влажностью 1—9, выходом летучих в-в 22,7—33 и зольностью 11—29%; высшая теплотворность  $\sim 6000 \text{ ккал/кг}$ ; угли размалывались в дезинтеграторе. По сравнению с сжиганием угля на решетке к. п. д. котла оказался выше при щелевой горелке на 11,6, а при турбулентной на 17,8%; производительность котла возросла на 30%. Б. М.

62203. Исследования коксующихся углей в РНР. Ионеску, Дуйня (Studii asupra cărbunilor cocsificabili din R. P. R. Ionescu N. M., Duinea N. D.), Standardizarea, 1958, 10, № 2, 83—87 (рум.; русск., франц., нем., англ.).

В первой части работы описывается методика отбора проб, их подготовка к анализу, а также перечисляются виды проведенных физ.-хим. определений. Подробно описана установка для лабор. коксования по Грей-Кингу.

Г. Боньян  
62204. Быстрое определение золы в лигнитах. Гонсалес-Санчес, Исабаль-Грасия (Determinacion rapida de cenizas en lignitos. Gonzalez-Sanchez F., Isabal Gracia R.), Combustibles, 1957, 17, № 89, 3—11 (исп.; рез англ.).

Проведено определение золы в лигнитах сжиганием в токе  $\text{O}_2$ . Полученные результаты оказались на 0,3% меньше, чем при сжигании в муфеле. Продолжительность анализа 1 час.

Н. Туркент  
62205. Об определении влажности низкосортного топлива (лигнита). Фаукс, Ханнер, Мак-Мертри (Some notes on the determination of moisture in low-rank fuel (lignite). Fowkes W. W., Hoerpner J. J., McMurtrie R.), Fuel, 1957, 36, № 4, 469—474 (англ.).

Для определения влажности и содержания  $\text{CO}_2$  пробы лигнитов измельчали до крупности  $< 60$  меш. и навески 5 г нагревали в токе  $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$  и  $\text{Ar}$  при т-рах 105—175°.  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  поглощались в поглотительных трубках определялись взвешиванием. Выделение продолжалось в зависимости от среды и т-ры до 144 час. Скорость выделения  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  была наибольшей в атмосфере гелия. Метод предлагается для внесения в стандарт.

У. Адрен  
62206. Определение истинного и кажущегося удельных весов и пористости кокса. Груздева Н. А., Кожевникова О. П., Кокс и химия, 1957, № 40, 31—35

Описано определение истинного уд. веса кокса пикнометрич. методом с бензолом и волюмометрич. с керосином. Для определения кажущегося уд. веса предложены метод гидростатич. взвешивания и объемный. На основе определения истинного и кажущегося уд. веса кокса рассчитывается его пористость, представляющая отношение объема пор к объему образца.

М. П.  
62207. К вопросу об определении малых концентраций нафталина в искусственных газах. Жукова Н. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, вып. 6, 216—221

В связи с недостаточной надежностью общепринятого пикратного метода определения малых конц-ий нафталина (I) в газах, предназначенных для транспортирования по газопроводам, предложено определять I по УФ-спектрам поглощения в области 311 мкм методом сравнения спектров. Определение содержания I в товарном газе газосланцевого з-да в Кокша-Ярве с помощью кварцевого спектрографа средней дисперсии показало более высокую чувствительность спектр. метода по сравнению с пикратным. А. Ш.

62208. О новой аппаратуре для определения нафталина в газах. Гофман (Über eine neuartige Apparatur zur Bestimmung von Naphthalin in Gasen. Hofmann Philipp), Gas- und Wasserfach, 1957, 80, № 43, 1081—1083 (нем.).

Описана модернизированная аппаратура для определения нафталина известным методом поглощения в пикриновой к-те. Аппаратура характеризуется наличием одного сосуда Дьюара и промышленными склянками спец. конструкции с заменяемыми частями из шлифах. Предусмотрено также предварительное удаление  $\text{NH}_3$ , что делает предлагаемую аппаратуру особенно пригодной для производственных анализов. Н. Н.



62209. Формованные изделия из графита. Итиносэ (Ichinose G.), Kagary to kogē, Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 12, 500—504 (японск.)  
Обзор. Библ. 15 назв.

А. Н.

62210 К. Совершенствование технического контроля коксохимического производства. Сб. статей. Ред. Диденко В. Е. М., Metallurgizdat, 1958, 360 стр., илл., 12 р. 60 к.

62211 П. Установка для гравитационного обогащения мелкозернистых минералов, в частности каменных углей. Шефер (Einrichtung zur Schwimm- und Sink-scheidung von feinkörnigen Mineralien, insbesondere von Feinkohle. Schäfer Otto) [Klöckner-Humboldt-Deutz A.-G.]. Пат. ФРГ 965213, 6.06.57

Установка состоит из разделительного сосуда (РС) с переточным лотком для отвода всплывшего материала на сито и с нижним отверстием для вывода осевшего материала вместе со стекающей вниз тяжелой жидкостью (напр., водн. суспензией магнетита) на второе сито, причем прошедшая через сито взвесь по трубам возвращается в РС. Отличительной особенностью РС является его выполнение в верхней части в виде параллелепипеда квадратного сечения, в нижней части в виде конуса с углом  $\rho$ -ра 30—40°, причем внизу конуса расположено выводное отверстие для осевшего материала, а внутрь конуса погружено вытесняющее конусообразное тело, имеющее тот же угол  $\rho$ -ра, как и РС. Вытесняющее тело снабжено приспособлением, позволяющим устанавливать его на различной высоте, и приводом для вращения.

Н. Гаврилов

62212 П. Аппарат для разделения взвесей с замедленным осаждением. Уилмот (Hindered settling separation apparatus. Wilmut George L.) [Wilmut Engng Co.]. Пат. США 2764290, 25.09.56

Предложен аппарат для обогащения углей, состоящий из резервуара (Р) с полкой мешалкой с патрубками. В процессе разделения во вращающуюся мешалку подается вода, которая вытекает через патрубки и создает направленный вверх поток, способствующий замедленному осаждению взвеси, а вращение мешалки перемещает поток в горизонтальном направлении. Смесь угля и породы с измельчением 0,3—1,2 мм в виде пульпы (1 ч. смеси на 4 ч. воды) подается в верхнюю часть Р. Частицы угля, подхваченные горизонтальным течением, направляются к сборникам и выводятся через лоток; глина и легкие фракции собираются в кольцевой желоб. Тяжелые каменные породы опускаются на дно Р и выводятся через выпускной штуцер.

Ю. Скореецкий

62213 П. Способ и установка для очистки каменноугольной смолы. Гёдде (Verfahren und Einrichtung zur Reinigung von Steinkohlenteer. Gödde Franz) [Heinrich Koppers G. m. b. H., Ges. für Teerverwertung m. b. H.]. Пат. ФРГ 958025, 14.02.57

В развитие способа по пат. ФРГ 953804 предлагается пропускать смолу между электродами (Э) такой формы и взаимного расположения, чтобы между ними возникало неоднородное электрич. поле типа игла против поверхности. Линейное силовое поле выбирается в пределах 500—1000 в/см и время пребывания в нем смолы 0,8—1,2 сек. (предпочтительно 1 сек.). Предлагаются четыре системы Э (иллюстрируемые схемами).

Н. Гаврилов

62214 П. Способ и установка для каталитической очистки средних буроугольных масел. Биртлер, Дёйтлофф, Скибик (Verfahren und Anlage zur katalytischen Raffination von Braunkohlenmittelölen. Birtler Richard, Deutloff Erwin, Szikibik Christian). Пат. ГДР 12825, 27.02.57

По пат. ГДР 12392 (РЖХим, 1958, 37493) предложен метод каталитич. очистки средних буроугольных масел в серии из 3 и 4 реакторов. Однако выделяющийся при регенерации катализатора  $\text{SO}_2$  приводит к сильной коррозии вентиля и холодильников, где  $\text{SO}_2$  конденсировался. Настоящим дополнением к указанному пат. предлагается метод регенерации катализатора, согласно которому последняя осуществляется продувкой воздухом при 550° и 40 атм только в первых реакторах, а выделяющийся  $\text{SO}_2$  адсорбируется в последнем реакторе при  $t$ -ре < 440°. После этого все реакторы промываются  $\text{N}_2$  и заполняются чистым  $\text{H}_2$  до давл. 40 атм; последний реактор нагревается до ~450°, образовавшийся  $\text{H}_2\text{S}$  пропускается циркуляционно через остальные реакторы и переводит содержащийся в катализаторе  $\text{MoO}_2$  в  $\text{MoS}_2$ .

Н. Кельцев

62215 П. Способ и установка для электростатической обработки газов полукokesования. Гуденау, Хансен (Verfahren und Anlage zur elektrostatischen Behandlung von Schwelgasen. Gudenau Emil, Hansen Christian) [Brennstoff-Technik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 950957, 18.10.56

Предложен способ электростатич. выделения из газов полукokesования каменного угля конденсирующихся, малолетучих и нелетучих составных частей при  $t$ -ре > 150°, отличающийся тем, что электростатич. выделению предшествует промывка газа конденсатом (К), стекающим из электростатич. сепаратора, промывателя (П), а также из газопроводов. К вводится в П противотоком со свежим газом и служит для улавливания из газа конденсирующихся компонентов. К перед вводом в П подогревается.

В. Кельцев

62216 П. Способ и печь для непрерывной сухой перегонки агломерированного топлива. Буске (Procédé et four pour la distillation continue de combustibles agglomérés. Bousquet Lucien-Auguste-Henri). Франц. пат. 1122058, 31.08.56

Сухая перегонка топлива проводится в камерах с внутренним обогревом, пропусканием через них обособленных циркуляционных потоков в последовательных зонах нагрева, сухой перегонки, стабилизации  $t$ -р и охлаждения; в соседних зонах и каналах поддерживаются давления на уровне, отвечающем обособленным потоком. Загрузка и разгрузка каждой камеры производятся одновременно; продукты сухой перегонки выделяются обычными приемами. Способ осуществляется в печи, состоящей из ряда вертикальных камер с верхним загрузочным и нижним разгрузочным отверстиями; по высоте камер располагаются газоподводящие каналы, в стенках которых имеются отверстия для выхода циркулирующего газа.

Н. Гаврилов

62217 П. Аппарат циклонного типа для получения газа и пара. Тоба Юкити. Японск. пат. 7487, 15.11.54

Пылевидное топливо из бункера поступает в питатель-дозатор, пройдя который транспортируется вырабатываемым газом, прошедшим котел-утилизатор (КУ), в циклон. За это время топливо подсушивается и подогревается. С низа циклона топливо, отделенное от газа, подается форсункой в реактор (Р) вместе с частью полученного газа и предварительно подогретым маслом для лучшей работы форсунки. Одновременно в Р подается пар и  $\text{O}_2$ , либо обогащенный  $\text{O}_2$  воздух, либо нагретый воздух. Газификация происходит при 1000—1500°. Продукты газификации удаляются по вертикальной трубе (Т) с полными стенками; Т сделана из жароустойчивой стали. В Р реакционной смеси придается вращательное движение, зола оседает и в жидком состоянии удаляется со дня Р; газ из Т частично через газодувку поступает для транспортиров-

ки сырья, частью в КУ. Пар из КУ проходит в пароперегреватель, расположенный в нижней части Р, а оттуда через промежуточный паросборник — в полость между стенками Т; эта полость разделена цилиндрич. перегородкой, поэтому пар на входе в полость движется сверху вниз, на выходе — снизу вверх. Перегретый до нескольких сот градусов пар подается в Р для газификации; избыток его может быть отобран после КУ или пароперегревателя. Дана схема установок.

Ю. Ермаков

**62218 П.** Способ изготовления изделий из угля или искусственного и естественного графита (Fremgangsmåde ved fremstilling af formlegemer af aktiveret kunstkul eller kunstig eller naturlig grafit, ved hvilken aktiverende stoffer ledes gennem udgangsmaterialet) [Firmaet C. Conradyt]. Датск. пат. 81666, 27.08.56

Для получения активированных электродов для гальванич. элементов из угля или графита изделие формируют с примесью органич. в-в, которые при прокаливании дают легко активирующиеся в-ва. Активации подвергается сформованное изделие. С одной стороны вводится активирующий агент (газ или жидкость) под некоторым давлением, а с другой стороны создается вакуум. При нагревании активирующий агент проходит сквозь изделие и активирует его во всем объеме.

Н. Богданов

См. также: Св-ва углей 60373, 61340. Хим. переработка углей 61828. Применение продуктов переработки углей 61823. НИИ 61293

## ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редактор М. О. Хайкин

**62219.** Влияние химической природы нефти и концентрации смолисто-асфальтеновых веществ в нефтепродуктах на характер термических превращений их. Сообщение 2. Сергиенко С. Р., Красавченко М. И., Тр. Ин-та нефти. АН СССР, 1957, 10, 211—233

Высокомолекулярная часть ромашкинской нефти (Н), содержащая 40—95% углеводородов и 0—61% смолисто-асфальтеновых в-в (САВ), претерпевает при 450° глубокое термич. превращение с образованием газообразных продуктов и продуктов уплотнения и карбонизации, по составу близких к полукokesу. Показано, что хим. природа Н заметно влияет на процесс образования асфальтенов уже при получении 50%-ных мазутов при атмосферно-вакуумной перегонке Н. В случае мазута из несернистой малосмолистой гюрганской Н происходит просто конц-ия САВ, а при переработке ромашкинской сернистой Н асфальтенообразование становится заметным даже при отгонке бензино-керосиновых фракций. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 48063.

А. Вавилова

**62220.** Технический анализ туймазинской нефти. Хыпта (Techniczna analiza ropy tujmazińskiej. Hupła Stanisława), Nafta (Polska), 1958, 14, № 1, Biul. inst. naft., 8, № 1, 1—2 (польск.)

Сообщаются физ.-хим. свойства туймазинской нефти, данные ее лабор. разгонки (по принятому в Польше методу) и характеристики полученных продуктов. Дается оценка продуктов разгонки с точки зрения промышленного использования.

К. З.

**62221.** Органический фосфор в нефтях. Карцев А. А., Сладков А. И., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 998—999

Исследовано 4 образца нефтей, 2 высокосернистых

и 2 малосернистых: нафаланская лечебная из Зап. Азербайджана, прасковейская из северного Кавказа, туймазинская из Башкирии и месторождения Кучуко из Албании. Определение содержания Р производилось отдельно для сырых нефтей и для дистиллятной части, отогнанной до 180° под давл. 1 мм рт. ст. Установлено присутствие дистиллятного Р в нефтях (в дистилляте могут присутствовать соединения, имеющие связи Р—С, Р—Н, Р—S и др.). На основании соотношения между дистиллятным и общим Р, а также между содержанием Р и S в исследованных нефтях высказаны соображения об источнике происхождения Р и о природе органич. соединений Р в нефтях. Наличие в нефтях первичного органич. Р свидетельствует об их биогенной природе.

А. Нагатишвили

**62222.** О методах исследования высших фракций нефти. Крозье (Contribution aux méthodes d'analyse de fractions supérieures de pétrole. Crozier A.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, 11, № 10, 1232—1238 (франц.)

Описано исследование состава фракции 200—300° нефти месторождения Штаффельфельден с применением разгонки, хроматографии на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обработки мочевиной, кристаллизации, каталитич. дегидрогенизации и термич. диффузии. Для определения детализованного группового состава были использованы физ.-хим. характеристики, структурный анализ и спектроскопия в УФ-области. Описано исследование состава фракции 200—300° после отгонки бензина Лак-102. Библ. 109 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 44610.

Е. Покровская

**62223.** Применение радиоизотопов в нефтепереработке. Кинг (Radioisotopes in petroleum refining. King W. H., Jr), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 2, 201—204 (англ.)

Рассматривается возможность применения радиоизотопов для автоматизации процессов нефтепереработки, в частности для контроля температурного режима, быстрого определения плотности, контроля за работой смесителей, процессов осаждения в паровых линиях, контроля за утечками в резервуарах и т. д.

Н. Безинтер

**62224.** Применение радиоизотопов в нефтяной промышленности. Цукуда (Tsukuda Toyoyuki), Абуракагаку, J. Japan. Oil Chemists' Soc., 1958, № 1, 2—7 (японск.)

Обзор. Библ. 26 назв.

**62225.** Использование атомной энергии в нефтяной промышленности. Блюм (Utilisation de l'énergie atomique dans les industries du pétrole. Blum Jacques M.), Inds. atom., 1957, № 9-10, 71—76 (франц.)

Обзор применения радиоактивных изотопов в нефтяной пром-сти. Изложены принципы применяемых методов (даны схемы) в различных областях произ-ва: напр. по определению скорости движения в нефтепроводах, контролю утечки и других потерь нефтепродуктов, исследованию механизма каталитич. превращений, анализу нефтепродуктов (определение соотношения С : Н в рафинадах при очистке, определение содержания S), а также в области изучения износа деталей двигателя и проч. Библ. 49 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 19233. С. Розенфельд

**62226.** К вопросу выбора схемы современных нефтеперерабатывающих заводов. Агафонов А. А. Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой тех- в нефт. пром-сти, 1958, 2, 62—78

В связи с требованиями по улучшению качества и расширению ассортимента выпускаемых нефтепродуктов, а также необходимостью углубления переработки нефти и повышения отбора светлых продуктов нужна коренная модернизация технологич. схемы нефтепер-



рабатывающих з-дов. Указаны пути и перспективы такой модернизации. А. Вавилова

62227. Техничко-экономические обоснования развития нефтеперерабатывающей промышленности в Польше. Баранский (Zagadnienia techniczno-ekonomiczne nowej rafinerii nafty. Barański Kamil), Nafta (Polska), 1958, 14, № 1, 18—21 (польск.).

Исходя из общих технико-экономических соображений сделаны выводы о целесообразности дальнейшего развития нефтеперерабатывающей промышленности с максим. использованием тяжелых фракций и мазутов для произ-ва моторных топлив и масел. К. З. 62228. Нефтеперерабатывающий завод фирмы ESSO в Кёльне (ФРГ).— (Die Esso-Raffinerie in Köln.—), Energie und Technik, 1957, 9, Dez., 379—380 (нем.). Информация о строительстве нефтезавода в Кёльне. Строительством первой очереди предусматривается переработку ~3,5 млн. т нефтепродуктов в год.

Д. Цикарев 62229. Состояние и перспективы развития нефтехимического синтеза. Исагулянц В. И., Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой техн. в нефт. пром-сти, 1958, 2, 18—38

Освещены вопросы произ-ва различных продуктов органич. синтеза на основе углеводородов, полученных из нефтяного сырья. А. Вавилова

62230. О связи между нефтехимической промышленностью и смолопереработкой. Цуцуми (Tsutsumi Shigeru), Koryu taru, Coal Tar, 1957, 9, № 12, 655—660 (японск.).

62231. Борьба с потерями нефтепродуктов на нефтебазе. Рыбаков В. А., Нефтяник, 1958, № 1, 28—29

Предложено устройство, позволяющее собирать просачивающийся через сальники насосов 4НДВ, 6НДВ и НН-2 нефтепродукт в спец. нефтесборник, откуда его откачивают такими же насосами, а также отводить воздух, газы и пары топлива из всасывающей системы насосов в тот же сборник, расположенный за насосной станцией. Приспособление несложно в изготовлении и эксплуатации и устраняет как потери жидкого топлива, так и загрязнение насосной станции вредными газами и парами нефтепродуктов. Приведены схемы и рисунки предложенных приспособлений. А. Вавилова

62232. Очистка нефтепроводов от отложений парафина. Рахфал (Osady parafinowe i walka z nimi. Rachfal Stanislaw), Wiadom. naft., 1958, 4, № 2, 43—45 (польск.).

Описаны конструкции скребков, применяемых в СССР и США для механич. очистки нефтепроводов от парафиновых отложений, и опыт их использования на трубопроводах большой протяженности. К. З.

62233. Определение себестоимости в нефтепереработке. Памула (Despre metoda de calculare a pretului de cost la prelucrarea ţiţeiului. Pamula Al.), Petrol şi gaze, 1956, 7, № 10, 544—547 (рум.).

62234. Сырые нефти, эмульгированные водой, содержащей соли, и проблема их переработки. Файета Корно (Grezzi emulsionati con acque salate: problemi di raffinaria. Faieta M., Cornio E.), Riv. combust., 1957, 11, № 10, 671—681 (итал.).

Дан обзор состава нефтяных эмульсий, подробно рассмотрены влияния присутствия воды и солей на процессы нефтепереработки, а также основные способы деэмульсации нефтей (методы химич. добавок и электростатич.). Е. Покровская

62235. Природа активных центров алюмосиликатных катализаторов и кинетика каталитического крекинга углеводородов. Панченко Г. М., Тр. Моск. нефт. ин-та, 1956, вып. 16, 195—212

Выведены кинетич. ур-ния каталитич. крекинга, позволяющие рассчитывать размеры и производитель-

ность реакционных устройств, а также оптимальный температурный режим для ведения р-ций в промышленных масштабах как со стационарным, так и подвижным катализатором. А. Кузьмина

62236. Получение ароматических углеводородов каталитической переработкой керосина термического крекинга в присутствии легкого масла пиролиза нефтяного сырья. Мамедалиев Г. М., Алиев С. М., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 950—953

Приведены результаты исследований процесса каталитич. ароматизации керосина термич. крекинга в присутствии легких масел пиролиза (весовое соотношение крекинг-керосина и легкого масла 1:2) над синтетич. алюмосиликатами при т-ре 525°, давл. 15 атм и скорости 0,5 л/л·час при продолжительности цикла 30 мин. В этих условиях осуществляется глубокая деструкция углеводородов керосина. Выход широкой фракции с т-рой начала кипения 205° составляет ~80% на исходную смесь. При переработке смеси крекинг-керосина с легким маслом пиролиза газа выход (в %): бензола 37,8; толуола 14,7 и ароматич. углеводородов C<sub>8</sub> 9,0. В случае применения легкого масла пиролиза, тяжелого дистиллятного сырья выход (в %): бензола 15,0; толуола 23; ксилолов и этилбензола 16,3 на перерабатываемое сырье. А. Нагаткина

62237. Влияние характера насадки на процесс пиролиза нефтяного сырья. Имаи, Судзуки, Номура (Imai Kenji, Suzuki Michio, Nomura Seiichi), Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1957, 36, № 364, 647—654 (японск.; рез. англ.).

Излагаются результаты пиролиза тяжелого нефтяного сырья (с целью получения низших олефинов) при 700° с перегретым паром в реакторе с кирпичной насадкой различного характера: шамот, силикат, магнетит и пр. А. Нагаткина

62238. Газификация тяжелых нефтяных остатков с целью получения энергетических и олефиносодержащих газов для химической переработки. Жомов А. К., Паушкин Я. М., Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой техн. в нефт. пром-сти, 1958, 2, 136—145

По проведенным лабор. исследованиям сделан вывод, что любое тяжелое нефтяное сырье может подвергаться газификации независимо от состава и происхождения и что эффект газификации, в основном, обуславливается не качеством сырья, а условиями процесса, т. е. сочетанием т-ры р-ций, объемной скорости и весового отношения водяного пара к сырию. А. Вавилова

62239. Производство синтез-газа частичным сжижением углеводородов. Брокар (Production de gaz de synthèse par combustion ménagée des hydrocarbures. Brocart J.), Bull. Assoc. franç. techniciens pétrole, 1957, № 125, 367—384 (франц.).

Рассматривается химизм процессов реформинга углеводородов с водяным паром и конверсии метана с кислородом, а также принципы расчета реакционных устройств с учетом теплопередачи, градиента т-ры и экзо- и эндотермич. р-ций. Приведена схема реактора с металлич. горелкой, охлаждаемой водой; процесс в нем ведется при 1428°; исходный газ нагревается до 538°, а O<sub>2</sub> до 150°. Дано описание и показатели работы установки кислородной конверсии природного газа с часовой пропускной способностью 908,5 м<sup>3</sup> по газу и 750,7 м<sup>3</sup> по O<sub>2</sub> под давл. 15 ат; остаточное содержание CH<sub>4</sub> 0,1%. Такие же показатели приведены для установки, работающей на жидких углеводородах. Указана возможность применения воздуха для получения газа, пригодного для синтеза NH<sub>3</sub>. С. Гордон

62240. Использование масляного газа для пламенного фотометра. Мирев, Златева, Бояджиева (Използуване на маслен газ в пламъчния фото-

метр. Мирев Д., Златева Ив., Бояджиева Р.), Изв. хим. ин-т Бълг. АН, 1957, 5, 193—201 (болг.; рез. русск., нем.)

Учитывая затруднения с получением ацетиленов для пламенного фотометра (системы Цейсса), были проведены сопоставимые опыты по колич. определениям К, Na и Ca с помощью этого фотометра, заменяя ацетилено-воздушную смесь смесью масляного газа с воздухом. Показано, что такая замена не изменяет точности определений указанных, а возможно и других металлов, не требует никаких переустройств прибора или газовой горелки, причем применяемый масляный газ не нуждается в дополнительной очистке. К. З.

**62241. Производство нефтяного кокса. Эйди (Petroleum coke becomes a finished product. Ade L. E.), Petrol. Engr., 1958, 30, № 2, C—10; Oil and Gas J., 1958, 56, № 6, 115—116 (англ.)**

Отмечая, что фирма Continental Oil Co. (Луизиана, США) приступает к произ-ву ~85 000 т в год кокса для различных произ-в и 570 м<sup>3</sup> в сутки сырья для выработки моторного бензина, автор кратко описывает процесс произ-ва кокса. Т-ра прокалывания кокса для удаления летучих в-в > 1320°. Л. Андреев

**62242. Замечания к статье Крейга и Смита: «Сжигание пылевидного кокса». Заключение авторов. (Burning fluid coke by Ollison Craig and E. H. Smith. Comments—Author's closure), Mech. Engng, 1957, 79, № 4, 386—388 (англ.)**

В дискуссии по статье Крейга и Смита (см. РЖХим, 1958, 12525) рассмотрены вопросы, связанные со сжиганием в котельных топках «текущего» кокса, получаемого при термич. переработке нефтяного сырья по методу, разработанному Esso Research and Engineering Co. А. Шахов

**62243. Использование высоковязких крекинг-остатков в качестве топлива. Геллер З. И., Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой техн. в нефт. пром-сти, 1958, 2, 268—288**

Приведены характеристики высоковязких крекинг-остатков и сравнение их с аналогичными нефтепродуктами, применяемыми в качестве топлива. Исследован процесс сжигания таких остатков в промышленных паровых котлах. А. Вавилова

**62244. Экономия применения нефтяных остатков в качестве топлива для тепловозов. Гарин, Бротен (Are light residual oils economy locomotive diesel fuels? Garin P. V., Broughten J. L.), SAE Annual Meet., Preprints, 1957, № 26, 18 pp., ill. (англ.)**

**62245. Термостабильность сернистых соединений фракции нефти месторождения Надьлендья. Варга, Хеш, Кочиш (Nagylengyeli gázolajpárlat kémvegyületeinek termosztabilitása. Varga József, Hesp Vilmos, Kocsis Éva), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt., közl., 1957, 8, № 2-3, 345—350 (венг.)**

При нагревании фракции с т-рой кипения 170—356° и содержанием S 0,49% во вращающемся автоклаве при 350, 400, 500° в атмосфере N<sub>2</sub> (давл. 1 ат) или H<sub>2</sub> (давл. 1 ат и 50 ат) газовой выделение при 350—400° незначительно. При 450° в атмосфере N<sub>2</sub> выход газа 30%, при 1 ат H<sub>2</sub> 31% и при 50 ат H<sub>2</sub> 18%. При 1 ат N<sub>2</sub> с увеличением т-ры общее содержание S уменьшается незначительно: растет содержание ароматич. сульфидов и меркаптанов и уменьшается содержание алифатич. сульфидов и остаточной S. При 1 ат H<sub>2</sub> увеличивается содержание ароматич. сульфидов и уменьшается содержание меркаптанов. Общее содержание S уменьшается незначительно. При 50 ат H<sub>2</sub> сернистые соединения разлагаются на 39%. С увеличением т-ры, при уменьшении общего содержания S содержание алифатич. сульфидов увеличивается. В тех же условиях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышает разложение S-соединений до

75% (при 50 ат). Слабее катализирует разложение в тех же условиях бентонит.

**62246. К вопросу о выборе избирательного растворителя для очистки масел из сернистых нефтей. Черножуков Н. И., Биккулов А. З., Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ, 1958, № 2, 83—87**

Найдено, что при применении фурфурола в качестве избирательного р-рителя для очистки дистиллятных масел из сернистого сырья получают рафинаты, по качеству аналогичные рафинатам при фенольной очистке, но с большим выходом. Фурфурольная очистка позволяет более полно удалять из дистиллята полицикл. ароматич. углеводороды, но получаемые рафинаты требуют более тщательной очистки отбывающими землями вследствие пониженной растворимости в фурфуроле смолистых в-в. А. Вавилова

**62247. Применение фурфурольной очистки на новом багдадском заводе смазочных масел (Ирак). Мертенс (Baghdad's new lube plant uses furfural refining. Mertens Frederic T.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 9, 239—240 (англ.)**

Существенной особенностью з-да является применение для противоточной экстракции масел фурфуролом на очистной установке дискового вращающегося контактора. Этот способ является более гибким и эффективным в сравнении с экстракцией в башнях с насадкой или перфорированными тарелками и позволяет уменьшить высоту аппаратуры без снижения производительности установки. Приведены схема и описание установки. П. Коржавин

**62248. Применение метилизобутилкетона для депарафинизации масляных фракций. Слугина З. П., Вознесенская Е. В., Васильева Н. И., Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой техн. в нефт. пром-сти, 1958, 2, 202—211**

См. РЖХим, 1957, 72522. А. Н.

**62249. Повышение эффективности процесса экстракционной перегонки изменением давления. Корнеев Ю. К., Тр. Моск. нефт. ин-та, 1957, вып. 20, 93—102**

Ректификацией близкокипящих смесей в присутствии третьего компонента (ТК) при различных давлениях и определением коэф. относительной летучести этих смесей исследовано влияние давления в пределах 760—100 мм рт. ст. на процесс перегонки с ТК. Найдено, что изменением давления можно увеличить эффективность разделения смесей при экстракционной перегонке, повысить чистоту получаемых углеводородов, сократить расход ТК, а следовательно, энергозатраты на осуществление процесса. А. Вавилова

**62250. Указатель максимального налива битума в кубы. Затуловский С. М., Гаврилин И. М., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1958, № 1, 30—31**

Разработана конструкция дистанционного прибора, указывающего максим. уровень битума в кубах и показавшего себя простым, надежным и удобным в эксплуатации. Приведены схема и описание прибора. А. Вавилова

**62251. О ресурсах природного газа в Японии. Канехара, Кагаку корё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 3, 2—9 (японск.)**

**62252. Экспериментальное исследование сжимаемости природных газов. Павлович Н. В., Теплоэнергетика, 1958, № 5, 54—57, 2 (рез. англ.)**

Приведены данные эксперим. определений коэф. сжимаемости природных газов отдельных скважин Ставропольского, Шебелинского, Угерского и Бельчико-Волицкого месторождений с сопоставлением этих данных с расчетными, полученными по среднекритич. параметрам компонентов указанных газов. К. З.



62253. Об образовании углерода при конверсии метана с водяным паром и с кислородом. Лейбуш А. Г., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 86—98

Исследовались условия образования С при нагревании  $\text{CH}_4$  с водяным паром ( $\text{H}_2\text{O}$  пар) в отсутствие катализатора при 700—1200° и при конверсии  $\text{CH}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}$ -пар и  $\text{O}_2$  на Ni-катализаторе при 400—1100°. Установлено, что в отсутствие катализатора нагревание смеси  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ -пар до 650—700° может быть произведено без образования С. Взаимодействие  $\text{CH}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}$ -пар или с  $\text{CO}_2$  на Ni-катализаторе при добавлении окислителей может протекать в интервале т-р 400—1100° только до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  и не сопровождается выделением С. Окисление  $\text{CH}_4$  кислородом до  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в отсутствие катализатора при 900—1250° неизбежно связано с образованием С.

Г. Марголина  
62254. Исследование верхнего предела воспламенения смесей метана и водорода с кислородом при наличии инертных разбавителей. Корнилов Б. П., Лейбуш А. Г., Тр. Гос. н.-и. проект. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 5—20

Изучены пределы воспламенения смесей  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и водяного пара с  $\text{O}_2$  в зависимости от состава и начальной т-ры. Установлено, что смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$  ( $\text{O}_2: \text{CH}_4 \geq 0,6-0,65$ ) в интервале 20—600° не воспламеняются, а при т-ре  $> 600^\circ$  воспламеняются без взрыва. Смесей  $\text{H}_2$  ( $> 40\%$ ),  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  и водяного пара с  $\text{O}_2$  ( $> 5,5\%$ ) при т-ре  $> 500^\circ$  самовоспламеняются. Обогащение горючих смесей инертными разбавителями ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , водяным паром) снижает возможность воспламенения.

А. Вавилова  
62255. Исследование процесса получения ацетилена из природного газа с помощью электрических разрядов. VI. Выделение ацетилена из газа крекинга метана в электрической дуге и очистка выделенного ацетилена. VII. Производство этилена из ацетилена, полученного в электрической дуге. VIII. Влияние присутствия в метане различных компонентов. Ямамото (Yamamoto), Юки госяй какаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, 13, № 79, 421—426; № 10, 483—485; 14, № 7, 461—465 (японск.)

Часть V см. РЖХим, 1958, 51539.

62256. Получение на опытной установке дисперсной термической сажи. Иванов А. К., Тр. Всес. н.-и. ин-т природн. газов, 1958, вып. 3 (11), 64—81

При термич. разложении природного газа в опытных регенеративных печах с нагревательными каналами шириной 5—6 мм получена сажа с уд. поверхностью до 40—45  $\text{m}^2/\text{g}$  (средний диаметр частиц 500—600 Å) с выходом до 120  $\text{g}/\text{m}^3$  газа пиролиза. Показано, что по усиливающим свойствам в резиновых смесях такая сажа не уступает печной, при сохранении эластичности термич. сажи. Приведена схема опытной установки.

А. Вавилова  
62257. Исследование процесса образования сажи при термическом разложении углеводородов. Рафалькес И. С., Теснер П. А., Тр. Всес. н.-и. ин-т природн. газов, 1958, вып. 3 (11), 3—33

Рассматриваются вопросы измерения дисперсности сажи и определения средней скорости образования сажевых частиц, образования слоя твердого С на стенках реакционной трубки, сажеобразования при различных т-рах реакционного пространства и конц-ии углеводорода, а также торможения процесса водоудом.

А. Вавилова  
62258. Изучение процесса получения высокодисперсной канальной сажи. Рафалькес И. С., Робинвич Е. Я., Теснер П. А., Тр. Всес. н.-и. ин-т природн. газов, 1958, вып. 3 (11), 95—105

Изучено влияние расхода газа, расстояния до оса-

дательной поверхности размера отверстия горелки на дисперсность сажи (ДС). Установлено, что: повышение расхода газа незначительно меняет ДС; с увеличением расстояния от устья горелки до осадительной поверхности ДС растет для щелевых горелок незначительно, а для горелок с круглыми отверстиями тем сильнее, чем меньше диаметр отверстия; ДС сажи тем больше, чем меньше площадь сечения отверстия горелки. Разработана технология получения высокодисперсной канальной сажи с частицами размером 100—110 Å в заводских условиях.

А. Вавилова  
62259. Экономика установок для удаления азота из газа. Часть 2. Бернем (Economics of nitrogen-removal plants. Part 2. Burgham J. G.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 28, 120 (англ.)

В дополнение к части 1 (РЖХим, 1958, 12538) приводятся экономич. показатели некоторых американских установок по выделению  $\text{N}_2$  из газа перед транспортировкой по магистральным газопроводам методом фракционирования при низких т-рах. Содержание  $\text{N}_2$  в сыром газе варьировало в пределах 16—27%.

Н. Кельцев  
62260. О современных моторных бензинах. Поульсен (Nogle bemaerkninger om moderne motorbenzin. Poulsen B. Lund), Ingeniøren, 1956, 65, № 45, 901—905 (датск.)

Обзорная статья. Библ. 10 назв.

62261. Моторные свойства топлив. Детонационная стойкость и самовоспламеняемость. Мюллер (Die motorischen Eigenschaften der Kraftstoffe. Klopffestigkeit und Zündwilligkeit. Müller Gerhard), Lab.-Praxis, 1957, 9, № 11, 136—138 (нем.)

Популярное изложение теории детонации в двигателях и методов оценки детонационной стойкости топлив.

Б. Энглин  
62262. Октановые числа топлив. Мотылинский (O liczbie oktanowej paliw. Motyliński Stanisław), Techn. motoryz., 1958, 8, № 1, 26—31 (польск.)

Рассмотрены: природа явлений детонации в моторах, зависимость детонаций от конструкции двигателя и условий его работы, влияние на нее т-ры, влажности и конц-ии  $\text{O}_2$  воздуха, значение октанового числа топлива.

К. З.  
62263. Топлива для дизелей. Кунц (Pogonska goriva za Dieslove motorje. Kunc Pavel), Prometni vest., 1957, 10, № 9—10, 203—205 (словенск.)

Рассмотрены основные физ.-хим. свойства дизельных топлив. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 19299.

К. З.  
62264. О зависимости окисляемости углеводородов в жидкой фазе от их строения. Рожков И. В., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 1, 117—119

Рассмотрены имеющиеся литературные и полученные автором эксперим. результаты по окисляемости в жидкой фазе углеводородов с 7—10 атомами С; эти значения сопоставлены с данными по прочности С—Н-связей для таких углеводородов. Между значениями энергий разрыва наиболее слабых С—Н-связей в молекулах углеводородов и их окисляемостью в жидкой фазе определенной зависимости не найдено.

Р. Ошер  
62265. О микрофотографическом методе исследования распыленных струй. Шадерон, Комб, Генош (Sur la méthode microphotographique d'observation des jets pulvérisés. Chadeyron S., Combe A., Guénoc H.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, 12, № 2, 240—247 (франц.; рез. англ., исп.)

Отмечается, что микрофотографич. метод исследования струи углеводородов с целью определения статистич. распределения числа капель в зависимости от их диаметра в применении к плотным струям не дает удовлетворительных результатов.

В. Щекин

**62266.** Присадка к сернистому дизельному топливу, снижающая износ цилиндров двигателей. Мохов Р. М., Химия и технол. топлив и масел, 1958, № 4, 62—66

При комплексном применении присадок, вводимых как в топливо (напр., нафтенат Zn), так и в масло (напр., НАКС, АзНИИ-циатим-1, Циатим-339), условия эксплуатации двигателей на сернистом топливе могут быть улучшены. Введение нафтената Zn является эффективным средством снижения износов гильзы цилиндров двигателей типа ЗД-6 при работе на сернистом топливе. Из резюме автора

**62267.** Образование нагара в камере сгорания дизеля. Хобсон (Diesel combustion chamber deposit formation. Hobson Paul D.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 1, 337—340 (англ.)

Исследовано образование нагара (Н) при сгорании *n*-гексадекана (I), 1-метилнафталина (II) и декалина (III). Опыты проводились в дизеле со степенью сжатия 17:1. В камеру сгорания помещался диск; образовавшийся на нем Н взвешивался и изучался с помощью электронного микроскопа. При сжигании I кол-во Н было меньше, чем при сжигании II. Во всех случаях на больших скоростях подачи топлива Н состоял из С и имел форму дисков с диам. ~250 А и толщиной от 20 до 300 А при сжигании I и диам. ~750 А и толщиной от 600 до 900 А при сжигании II и III. При меньших скоростях ввода топлива Н имел смолистый характер. При увеличении цетанового числа топлива кол-во Н возрастало. Н. Лапидес

**62268.** Развитие процесса Фишера—Тропша с рециркуляцией конденсатного масла. Бенсон, Филд, Бинсток, Нейгел, Бранн, Хок, Кроуэлл, Стопч (Development of the Fischer—Tropsch oil-recycle process. Benson H. E., Field J. H., Binstock D., Nagel R. R., Brunn L. W., Hawk C. O., Crowell J. H., Storch H. H. Bull. Bur. Mines, 1957, № 568, 72 pp., ill.) (англ.)

**62269.** Переработка сланцевой смолы на моторные жидкие топлива. Левченко Д. Н., Агафонов А. В., Пажитнов В. Н., Маслова О. И., Химия и технол. топлив и масел, 1957, № 8, 65—71

Основными процессами рекомендуемой схемы переработки сланцевой смолы являются: прямая перегонка, коксование в необогреваемых камерах, термич. крекинг и гидроочистка при 50 атм. Схема разработана, исходя из получения дизельного топлива с т. заст. 0° (вместо -10° по ГОСТ); автомобильный бензин получается смещением фракции с началом кипения 62° от процесса гидроочистки бензина каталитич. реформинга и бензина полимеризации, октановое число смеси бензинов без добавки этиловой жидкости 73. Г. Марголина

**62270.** Современные смазочные масла с присадками. Боттарелли, Борса (I moderni olii lubrificanti additivati. Bottarelli G., Borsia S.), Riv. marittima, 1958, 92, № 1, 45—62 (итал.)

Обзор различных типов присадок к смазочным маслам и применения масел с присадками для различных механизмов. Е. Покровская

**62271.** Химическое строение смазочных масел (на основе физических методов определения). Свамп, Загореос, Техника хроника, 1956, 33, № 379—380, 49—50 (греч.)

**62272.** Масла для авиационных турбореактивных двигателей. Кришай (Flugturbinenöle. Krischaj Hans G.), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 12, 862—866 (нем.)

Рассматриваются требования к смазочным маслам (СМ) для турбореактивных двигателей (ТРД). Для современных ТРД подходящие минер. СМ разработать не удалось, поэтому применяются эфирные СМ по спе-

цификациям США MIL-L-7808 С и Англии DERD 2487. Предполагается, что в дальнейшем т-ра полициклирования ТРД возрастает с 260 до 310—370°, что потребует разработки новых СМ; при этом возможно также использование минер. СМ, так как при испытании на осадкообразование по MIL-L-7808 С образцы минер. СМ дали при 370° меньше осадка, чем эфирные СМ, хотя при 315° имело место обратное. А. Равикович

**62273.** Зависимость коррозионности остаточных масел от их химического состава. Крейн С. Э., Липштейн Р. А., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 7, 3—7

По методу Пинкевича с навесками 2 г исследована коррозионная агрессивность (КА) остаточных масел сернокислотной очистки. Показано, что КА наибольшая у масел из доссорской и наименьшая из сураханской отборной нефти и определяется в основном их окисляемостью. Нафтеновые углеводороды, выделенные из масел, обладают повышенной окисляемостью и тем самым высокой КА. Ароматич. углеводороды труднее окисляются и обладают меньшей КА. Отмечается, что полное удаление ароматич. углеводородов путем излишней глубокой очистки приводит к получению недостаточно устойчивых масел в отношении окисления и с повышенной КА. Н. Щеголов

**62274.** Влияние боковых цепей в ароматических соединениях на поведение нефтяного масла в электрическом поле. Ренне В. Т., Цуй Си-синя, Ж. техн. физики, 1957, 27, № 7, 1462—1465

Применив методику, разработанную при исследовании стабильности изоляционных жидкостей под воздействием переменного электрич. поля в присутствии конденсаторной бумаги, авторы показали, что добавление к конденсаторному маслу 15%  $C_6H_6$  практически полностью устраняет газовыделение. При наличии боковой цепи в ароматич. углеводородах удлинение ее снижает способность ароматики предотвращать газовыделение масел. Этим объясняется недостаточная электрич. стабильность масел, содержащих природную ароматику. Установлена высокая стабильность к воздействию электрич. поля пентахлордифенила. Р. Липштейн

**62275.** Радиолитиз и радиолитическое окисление смазочных масел. Болт, Карролл (Radiolysis and radiolytic oxidation of lubricants. Bolt R. O., Carroll J. G.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 2, 221—228 (англ.)

Обзор различных классов и типов соединений, которые могут быть применены в качестве смазочных материалов в конструкциях установок атомной энергии. Обсуждение устойчивости некоторых индивидуальных соединений к иррадиации и окислению при иррадиации. А. Некрасов

**62276.** Измерение консистенции смазок. Холлида (Measurements for the consistency of lubricating grease. Holliday Ben), Iron and Steel Engr, 1957, 34, № 7, 100—104. Discuss., 104—105 (англ.)

Описание методов, применяемых в США для измерения консистенции пластичных смазок. Рассмотрены основные факторы, влияющие на консистенцию смазок: присадки, наличие воды, наполнители, технология произ-ва, структура, природа и характер загустителя. В. Синицын

**62277.** Твердые смазочные материалы на основе сернистого молибдена. Баваццано (I lubrificanti solidi al bisolfuro di molibdeno. Bavazzano Giorgio), Boll. ingegneri, 1957, 5, № 10, 26—29 (итал.)

Описаны свойства  $MoS_2$  и его применение в качестве смазочного материала, в частности, в виде композиций из  $MoS_2$  и лаков, а также синтетич. смол различных типов. Указан ряд синтетич. материалов (целлулоид, галалит, различные полимеры), применяемых



с добавлением  $\text{MoS}_2$  непосредственно для изготовления трущихся, самосмазывающихся деталей механизмов. Е. Покровская

62278. Смазка прокатных валов силиконовым смазочным материалом при высоких и низких температурах. Шанцер (Smøring af rulningslejer ved høje og lave temperaturer med siliconfedt. Schanzer W.), Maskin-ind., 1957, 8, № 4, 148 (датск.)

62279. Производство гидротормозной жидкости. Kapp (Brake fluid manufacturing. Carr L. E.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 11, 61—64, 99 (англ.)

Описана общая схема организации планирования и расчетов основных материалов и емкостей, необходимых для заданных видов и кол-в рабочих жидкостей, применяемых в гидравлич. тормозах. Составными частями таких жидкостей являются: 1) смазочное (не минер.) масло типа касторового или синтетич. на основе полиалкиленгликолей, 2) органич. р-ритель, не замерзающий при низких т-рах, из группы одноатомных спиртов, гликолей и гликолевых эфиров; 3) ингибиторы, состоящие из щел. буфера, антиокислителей и замедлителей коррозии. Соотношение и характер этих компонентов задаются соответствующими технич. условиями на готовый продукт. С. Светов

62280. Сбыт антифризов в США. Бодекер (Antifreeze market outlook. Boedeker E. R.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 12, 109—111, 113, 279 (англ.)

Из общего кол-ва антифризов (главным образом этиленгликоля) 73,2% потребляют легковые, 17,0% грузовые автомашины и автобусы, 9,8% идет на тракторы и другие цели. Представлен рост произ-ва антифризов за период с 1930 по 1957 г., а также потребление их по штатам. Дается прогноз потребления антифризов на период до 1965 г. Л. Андреев

62281. Типовая методика исследования состава нефтей. Павлова С. Н., Дрицакая З. В. В сб.: Состав и свойства нефтей и бензинокеросиновых фракций, М., АН СССР, 1957, 121—143

62282. Криоскопические методы анализа углеводородного состава нефтяных продуктов. Тиличев М. Д., Тр. Всес. н.-и. ин-т по переработке нефти и газа и получению искусств. жидкого топлива, 1957, вып. 6, 117—147

Криоскопические методы анализа углеводородного состава нефтяных продуктов, описанные ранее (Ж. аналит. химии, 1949, 4, № 5, 298—307; 1952, 7, № 5, 259—268; РЖХим, 1954, 27578), делятся на: (1) криоскопич. методы анализа без р-рителя и (2) криоскопич. методы анализа в присутствии р-рителя. (1) применяются для определения чистоты индивидуальных углеводородов при содержании основных компонентов  $\geq 95-90\%$  и колич. определения индивидуальных углеводородов при содержании их в смеси  $< 95-90\%$ . Возможно также определение конц-ии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по т-ре ее кристаллизации. (2) применяются для колич. определения суммы аренов и непредельных углеводородов в бензинах, в частности для контроля чистоты отделения аренов от алканов и цикланов хроматографич. методом. Метод был применен для разработки колич. определения несulfурирующихся примесей в аренах. Е. Покровская

62283. Основные результаты и перспективы комбинированного метода исследования индивидуального состава бензинов. Платз А. Ф. В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций, М., АН СССР, 1957, 217—235

Приводятся результаты применения комбинированного метода исследования бензинов прямойгонки Сураханской, Эмбенской, Туймазинской, Карачухурской и Казанбулакской нефтей для определения их инди-

видуального хим. состава. Показано, что метод дает возможность в сравнительно короткий срок на 80—90% расщепить индивидуальный состав бензинов с т. кип. до 150°. Отдельные элементы комбинированного метода исследования с соответствующими поправками могут быть применены и к исследованию хим. состава литроинов. М. Стецовская

62284. Прибор для определения ароматических углеводородов в бензинах методом измерения диэлектрической проницаемости. Александров С. Н., Шмуляковский Я. Э., Алексеев С. А., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 2, 60—63

Сконструирован прибор для определения суммарного содержания ароматич. углеводородов в бензине измерением диэлектрич. проницаемости. Испытуемый бензин заливают в конденсатор-анализатор, причем миллиамперметр покажет наличие анодного тока; затем медленным поворотом ручки переменного конденсатора находят точку на его шкале, в которой происходит резкое зашкаливание стрелки миллиамперметра (точка срыва генерации). По найденной точке при помощи составленного по эталонам градуировочного графика определяют содержание ароматич. углеводородов в пробе. Время определения 1—2 мин. Расхождение между результатами анализов по методам диэлектрич. проницаемости и сульфирования  $\leq 1\%$ . Приведены схема и описание работы прибора. А. Вавилова

62285. Определение термической стабильности топлива. Шимонаев Г. С., Чуршук Е. С., Рожков И. В., Химия и технол. топлив и масел, 1958, № 4, 46—51

Предложен лабор. метод оценки термич. устойчивости топлива, основанный на определении кол-ва осадка, образующегося при жидкофазном окислении испытуемого продукта в приборе ЛСА-2 при т-ре 200—250°. Показана возможность определения стабильности топлива по предложенному методу. Из резюме автора

62286. Влияние сернистых соединений, входящих в состав топлива, на нагарообразование в дизелях. Смирнов М. С., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 9, 49—53

Нагарообразующая способность топлива с содержанием 0,9; 1,0 и 1,25 вес.% S определялась по оригинальной методике, заключающейся в применении оригинальной конструкции алюминиевых нагарников. По результатам длительных стендовых испытаний установлено, что увеличение S в топливе способствует нагарообразованию и увеличению отложений на деталях двигателя; при работе на сернистом топливе (до 1 вес.% S) удается значительно нейтрализовать вредное воздействие продуктов сгорания сернистых соединений введением в масло 3% присадки ЦИАТИМ-339. При содержании S 1,25% эта присадка недостаточно эффективна, в результате чего происходит пригорание поршневых колец и образуются значительные отложения на деталях двигателей. Н. Щеголев

62287. Применение масс-спектрометрии в нефтяной промышленности. Ландсберг (How the mass spectrometer functions in plant and production control. Landsberg Henry), Oil and Gas J., 1957, 55, № 42, 104—108 (англ.)

Приводятся примеры промышленного применения масс-спектрометра при добыче нефти, в процессах ее переработки, а также в анализе газообразных и жидких продуктов. Н. Кельцев

62288. Прямое определение изопарафинов и n-парафинов в несодержащем олефинов бензине при помощи масс-спектрометра. Фергусон, Говард (Direct determination of isoparaffins and n-paraffins in olefin-free gasoline by mass spectrometer. Fergu-

son W. C., Howard H. E.), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 3, 314—317 (англ.)

Масс-спектрометрический метод анализа позволяет определять углеводороды нормального и изостроения в смеси, содержащей менее 3% олефинов. Определение продолжается меньше 1 часа, точность  $\pm 10\%$ . Описаны: принцип метода аппарата и процесс определения.

А. Некрасов

**62289.** Масс-спектрометрическое определение олефинов в бензине. Миккелсен, Гопкинс, Йи (Mass spectrometer-type analysis for olefins in gasoline. Mikkelsen Louis, Hopkins R. L., Yee D. Y.), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 3, 317—321 (англ.)

Для анализа углеводородных смесей и бензинов, содержащих парафины, моно- и дициклопарафины, олефины, циклоолефины, диолефины и ацилены, применен метод дифференциальной масс-спектрометрии, заключающийся в сравнении спектров смеси до и после обработки ее бензолсульфенилхлоридом (I), удаляющим олефины. 0,5 мл исследуемого образца охлаждают до  $0^\circ$  и по каплям прибавляют I с некоторым избытком (появление окраски). Избыток I удаляют, встряхивая р-р с Hg, и отделяют образовавшийся осадок центрифугированием. Конц-ию компонентов вычисляют по модифицированному методу Брауна. Показано, что по точности определения олефинов и ароматич. углеводородов метод соответствует методу бромных чисел и адсорбционному анализу с флуоресцентным индикатором. В случае присутствия в смеси циклоолефинов, диолефинов и ациленов предлагаемый метод дает более надежные результаты.

Н. Безингер

**62290.** Определение ароматических углеводородов  $C_6=C_8$  по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области. Зимина К. И., Сирюк А. Г. В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. М., АН СССР, 1957, 340—346

Для анализа смесей ароматич. углеводородов  $C_6=C_8$  в УФ-области спектра применены методы абсорбционной спектрофотометрии. Средняя относительная ошибка определения отдельных компонентов смеси составляет: для 2 компонентов (бензол-толуол)  $\pm 2\%$ , для 4 компонентов (изомерные ксилолы и этилбензол)  $\pm 1\%$ , для 6 компонентов (ароматика  $C_6=C_8$ )  $2-3\%$ . Разработан метод учета примесей, мешающих определению ароматич. углеводородов в продуктах вторичного происхождения. Продолжительность анализа 1—3 часа.

А. Вавилова

**62291.** Фотоэлектрический колориметр (ФЭКН-56) и метод определения цвета нефтепродуктов. Пташинский И. А., Гусева Р. И. *Новости нефт. техники. Нефтепереработка*, 1957, № 9, 25—27

Описывается опытный образец нового фотоэлектрич. колориметра для нефтепродуктов, отличающегося от визуального колориметра КН-51 тем, что сравнение интенсивности световых потоков производится с помощью фотоэлементов и нулевого гальванометра. Преимущества нового прибора: объективность показаний и большая точность особенно заметно проявляются при исследовании сильно окрашенных продуктов. Точность определения  $\pm 2\%$  вместо  $\pm 5\%$ , допускаемых для колориметра КН-51 по ГОСТ 2667-52.

П. Коржев

**62292.** Применение анализатора для непрерывного определения диэлектрической постоянной в нефтепереработке. Чеймберлин, Томас, Бью, Ланд (Dielectric constant continuous analyzers in petroleum refining. Chamberlain N. F., Thomas B. W., Beaugh J. B., Land P. B.), *Industr. and Engng Chem.*, 1956, 48, № 11, 1990—1995 (англ.)

Принцип метода непрерывного анализа состава по-

тока нефтепродукта основан на различии диэлектрич. постоянной углеводородов. Предлагаемый анализатор нашел применение для непрерывного определения общего содержания ароматич. углеводородов в сырье установки по экстракционному выделению сернистых ангидридов толуола и ксилола, содержания масла в парафине и индекса вязкости в потоке масла, селективной очистки. Метод неприменим для определения состава сложной смеси и при наличии в исследуемом продукте примесей, обуславливающих электр. проводимость и магнетизм. Для указанных целей могут быть также использованы приборы для непрерывного определения плотности и коэф. преломления.

Р. Липштейн

**62293.** К вопросу об определении структурно-группового состава дистиллятов вторичного происхождения. Дорогощинский А. З., Мельникова Н. П. В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. М., АН СССР, 1957, 402—416

Рассмотрено 2 вопроса из приведенной авторами схемы определения группового состава дистиллятов вторичного происхождения: избирательное гидрирование непредельных углеводородов и суммарное определение ароматич. и непредельных углеводородов. Библ. 14 назв.

А. Вавилова

**62294.** Коэффициент теплопроводности авиационных масел при низких температурах. Шрок, Старкман (Thermal conductivity of aircraft engine lubricants at low temperatures. Schrock V. E., Starkman E. S.), *Lubricat. Engng*, 1957, 13, № 7, 393—398 (англ.)

Изменение коэф. теплопроводности (КТ) для масла сорта 1010 было изучено при т-рах от  $-73$  до  $27^\circ$  для турбореактивных двигателей, и масла сорта 1080 для поршневых авиационных двигателей. Измерение КТ производилось в спец. сферич. приборе, при толщине пленки масла  $< 2,5$  мм. КТ масла для турбореактивных двигателей с понижением т-ры линейно возрастает от 0,107 до 0,116 ккал/м·с·град. В среднем КТ для этого масла принимается 0,112 ккал/м·с·град. Для масла сорта 1080 КТ вследствие кристаллизации высокоплавких парафиновых углеводородов резко возрастает при т-ре  $-41^\circ$  и при т-рах ниже  $-40^\circ$  снижается. Среднее значение КТ для масла 1080 принимается 0,136 ккал/м·с·град. Одновременно с теплопроводностью была изучена при низких т-рах для этих масел тепловая диффузия, выражающаяся зависимостью  $\alpha = k/q \cdot c$ , где  $\alpha$  — тепловая диффузия,  $k$  — коэф. теплопроводности,  $q$  — уд. вес и  $c$  — уд. теплоемкость. При общей тенденции к увеличению с понижением т-ры кривая зависимости  $\alpha$  от т-ры имеет сложный характер с резко выраженными миним. для масла 1080 при  $-18^\circ$ . Для турбореактивного масла снижение  $\alpha$  менее резко выражено и отмечается при  $-30^\circ$ . Так как уд. вес масел изменяется в зависимости от т-ры линейно, основное влияние на изменение  $\alpha$  оказывает изменение теплоемкости масел в случае кристаллизации в них высокоплавких парафиновых углеводородов.

В. Зрелов

**62295.** Графический метод определения ароматического и нафтенового углерода во фракциях минеральных масел. Корнелиссен, Уотерман (Dosage du carbone aromatique et du carbone parthenique dans des fractions d'huiles minerales à l'aide de diagrammes. Cornelissen J., Waterman H. I.), *Chimie et industrie*, 1958, 79, № 1, 26—29 (франц.; рез. англ., исп.)

Предложены два графика в координатах  $\log$  кинематич. вязкости — простая функция показателя преломления и плотности ( $I_{gv}-nd$ ), по которым легко определять процент углерода в ароматич. и нафтеновых структурах.

А. Некрасов



62296. Спектрофотометрические и хроматографические методы исследования красителей, добавляемых к нефтепродуктам. Палумбо, Бемпорад (Considerazioni sui metodi spettrofotometrici e cromatografici proposti per la ricerca dei coloranti aggiunti ai prodotti petroliferi ai fini fiscali. Palumbo Mario, Bemporad Guido), Riv. catasto e serv. tecn. eguali, 1956, 11, № 5—6, 361—369 (итал.)

62297. Метод определения «красного Сомали» и «красного для минеральных масел» в тракторном керосине. Палумбо, Манфрой (Metodo per la ricerca del rosso somalia e rosso per olii minerali nei petroli per uso agricolo. Palumbo Mario, Manfroï Fedele), Chimica e industria, 1955, 37, № 11, 877—879 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описывается метод выделения красителей из керосина методом селективной хроматографии и их последующей идентификации путем цветной р-ции с кремневольфрамовой и фосфорновольфрамовой к-тами.

В. Шекин

62298. Простой способ исследования водопроницаемости битумов. Сабо (Einfacher Versuch zur Untersuchung der Wasserdurchlässigkeit der Bitumina. Szabo P.), Kolloid-Z., 1957, 155, № 2, 132 (нем.)

Из тонкой ткани делают цилиндрич. трубку (Т). внешнюю и внутреннюю поверхности которой многократно смазывают р-ром битума в бензине, до получения слоя толщиной 0,5 мм. Один из концов трубки запрессовывают с помощью двух Al-пластинок, наливают воду и запрессовывают второй конец Т. Снова покрывают Т р-ром битума. Убыль воды ежемесячно определяют взвешиванием. Параллельно взвешивают точно такую же Т, но без воды, для определения потери веса самого битума. Из ур-ния  $m = Pqt \frac{\Delta p}{d}$ , где  $m$  — кол-во  $H_2O$ , прошедшее через данный слой битума;  $q$  — поверхность Т в  $cm^2$ ;  $t$  — время,  $d$  — толщина слоя битума и  $\Delta p$  — перепад давления между внутренней и внешней поверхностями Т, определяют константу водопроницаемости Р. Найденное для одного из битумов значение  $P = 1,792 \times 10^{-8}$  г/см · час · мм рт. ст. по порядку величины находится в соответствии с литературными данными.

Н. Безингер

62299 К. Изучение и применение различных способов замены бензина для автомобильных двигателей. (Rouler quand même. Étude et application de tous les procédés susceptibles de remplacer l'essence. Paris, Libr. automob., 1957, 2 vol., ill., 1500 fr.) (франц.)

62300 К. Физико-химические и эксплуатационные свойства сернистых котельных и дизельных топлив. М., Гос. н.-и. ин-т научн. и техн. информ., 1958, 83 стр., илл., 3 р.

62301 Д. Влияние глубины отбора масляных фракций при перегонке нефти на физико-механические свойства окисленных битумов и их погодоустойчивость. Сурмелин Д. Д. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1957

62302 П. Комбинированный процесс переработки нефти. Бландинг (Combination oil refining process. Blanding Forrest H.) [Esso Research and Engng. Co.] Пат. США 2766184, 9.10.56

Поток сырой нефти (Н) делится на две части, из которых меньшая поступает в нижнюю часть фракционной зоны (ФЗ), а большая нагревается до 204—316° и поступает в 1-ю зону крекинга (ЗК), где контактирует при т-ре крекирования, напр. 454—593°, с малоактивным катализатором (К-1), напр. активированной глиной, в виде суспензии плотностью 8—160 кг/м<sup>3</sup>. К-1 поступает в 1-ю ЗК нагретым до

т-ры и в кол-вах, обеспечивающих подогрев Н в 1-й ЗК и крекирование, преимущественно, газойлевой и более высококипящих фракций Н. К-1 после прохождения 1-й ЗК отделяется от крекинг-паров и регенерируется выжиганием, при этом К-1 нагревается до т-ры поступления в 1-ю ЗК за счет тепла сгорания коксовых отложений и возвращается в 1-ю ЗК. Крекинг-пары из 1-й ЗК, не охлаждаясь заметно, поступают во ФЗ ниже ввода в нее Н, где они и Н фракционируются за счет внесенного ими тепла на фракции, содержащие бензин, тяжелый лигрои, газойль (Г) и тяжелый остаток с т. кип. > 593—649°, который возвращается на крекирование в 1-ю ЗК. Г поступает во 2-ю ЗК, где контактирует при т-ре 482—538° с высокоактивным синтетич. алюмосиликатным катализатором (К-2). К-2 поступает во 2-ю ЗК нагретым до т-ры на 28—111° выше указанной т-ры крекирования во 2-й ЗК и в кол-вах, обеспечивающих подогрев Г во 2-й ЗК и крекирование значительной части Г в бензин. К-2 после прохождения 2-й ЗК отделяется от крекинг-паров и регенерируется выжиганием, при этом К-2 нагревается за счет тепла сгорания коксовых отложений и возвращается во 2-ю ЗК. Крекинг-пары из 2-й ЗК без существенного охлаждения поступают во ФЗ ниже ввода в нее паров из 1-й ЗК, где фракционируются с получением бензина.

А. Равикович

62303 П. Конверсия углеводородов. Мартин, Бернсайд, Барр, Кребе (Conversion of hydrocarbons. Martin Homer Z., Burnside Harvey E. W., Barr Frank T., Krebs Robert W.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2763601, 18.09.56

Углеводородное масло, содержащее компоненты, не испаряющиеся при обычных давлениях без разложения, контактируют с плотным псевдоожиданным турбулентным слоем мелкоизмельченных твердых частиц кокса (К) (20—200 меш) в зоне крекинга (ЗК) при т-ре ~ 427°. Получают нижележащие углеводороды, а образующийся К оседает на твердых частицах контактного слоя, над которым находится дисперсная фаза, удаляющая частички, содержащие К из ЗК и переносящая их в отдельную зону сжигания, куда поступает кислородсодержащий газ для сжигания К и нагревания твердых частиц до т-ры, превышающей т-ру в ЗК. Газы из зоны сгорания собирают отдельно. Часть нагретых частиц возвращают в контактный слой ЗК для его подогрева. Продукты р-ции отводят через верх ЗК и отделяют газ от твердых частиц.

М. П.

62304 П. Процесс и аппарат для конверсии углеводородов. Бергстром (Method and apparatus for hydrocarbon conversion. Bergstrom Eric V.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2766187, 9.10.56

Каталитический или термич. крекинг жидких углеводородов (У) производится контактированием У с гранулированным материалом (ГМ), нагретым до т-ры конверсии и опускающимся в виде сплошного слоя (СС) в вертикальном реакторе (Р). На верхнюю поверхность СС (ВП) падает часть ГМ, пополняющего СС, в виде круговой завесы (КЗ), охватывающей на ВП 1—15% площади. Из точки внутри КЗ и выше ВП углеводороды нижектируются так, что конус струи У (не более 5—25%) пересекает КЗ на уровне не выше 20 см от ВП. Внутри верхней части Р установлен цилиндрич. приемник (П), в который попадает и накапливается ГМ, загружаемый в Р. Под П находится поперечная перегородка в виде поверхности усеченного конуса (ПК), обращенного вниз, и верхним основанием которого служит днище П. Верхняя часть Р, отделяемая ПК, является запорной камерой, в которую поступает инертный газ, напр. водяной пар. Под П установлена вертикальная коробка (К), сообщающаяся с П одним или несколькими отверстиями с задвиж-

ками, которые регулируются при помощи выведенных наружу Р стержней. К низу П присоединены наклонные проходы, через которые часть ГМ из П падает к периферии ПК, сверху ПК, и попадает там в вертикальные трубы (ВТ), пересекающие ПК, и по которым ГМ поступает на СС. Нижние концы ВТ находятся значительно ниже ПК. Другая часть ГМ поступает из П в К, внизу которой имеются проходы в устройство для образования КЗ. У по трубопроводу поступают в распыливающее сопло, расположенное под К. Отработанный ГМ и пары продукта р-ции выводятся раздельно снизу Р. Приведены варианты устройства Р.

А. Равикович

**62305 П.** Аппаратура для крекинга нефти в псевдоожигенном слое катализатора. Друс, Каулакис, Льюис (Fluidized solids reactor system. Drews William P., Kaulakis Arnold F., Lewis Warren K.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2733282, 31.01.56

Цилиндрический резервуар аппарата разделен герметичной перегородкой на две зоны: верхнюю — реактор, нижнюю — регенератор. Сырье поступает на подогрев в змеевики и печи. По трубе подается подогретый рециркулирующий богатый водородом газ (БВГ) и смешивается с парами сырого продукта. Смесь входит в реактор снизу, проходит в слой катализатора (К), псевдоожигающий его и претерпевающий превращение. Отработанный К по трубе переливается в стриппинг-колонну, и спускается по ней вниз навстречу потоку, поднимаемого в колонну водяного пара. Водяной пар, унося  $H_2$  и легкие углеводороды, удаленные с К, отводится из верхней части колонны в реактор над псевдоожигенным слоем. Загрязненные унесенной пылью К газы и пары на выходе из реактора обеспыливаются в циклонах и удаляются. Уловленная пыль возвращается в реактор под уровень псевдоожигенного слоя К. Из стриппинг-колонны К поступает в регенератор над решеткой, образуя слой, псевдоожигенный воздухом, подаваемым компрессором. Регенерированный К передвигается в приемник и по U-образной трубе подается в редуктор, куда во избежание перегрева К от экзотермич. р-ций, подмешивается более холодный К. К спускается в редукторе навстречу потоку БВГ, входящего в дно редуктора, и поступает в нижнюю часть псевдоожигенного слоя в реакторе. Газы из редуктора отводятся в верхнюю часть реактора, проходят последовательно три циклона и удаляются из системы. Основная часть выделяющегося в регенераторе тепла передается реактору не путем циркуляции К в цепи реактор — стриппинг — колонна — регенератор — редуктор — реактор, а благодаря циркуляции К из реактора по U-образным трубам, погруженным в псевдоожигенный слой К в регенераторе. Приведены данные о примерных т-рах в различных точках схемы, давления в реакторе, химич. и гранулометрич. составе К и др.

С. Забродский

**62306 П.** Система для подъема контактного материала. Дюамель (System for elevating contact material. Duhamel Jay W.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2761740, 04.09.56

Пневмоподъемник гранулированного материала состоит из нижней камеры, вертикального стояка и верхней камеры. Патентуется распределительное устройство транспортирующего агента (ТА) в нижней камере; оно состоит из усеченного конуса, разделенного горизонтальной перегородкой на две зоны; в нижнюю зону через перфорированный маточник подводится часть ТА, который через отверстия в конусе поступает в нижнюю часть нижней камеры, разрыхляя заполняющий ее гранулированный материал. В верхнюю зону усеченного конуса (с открытым кон-

цом) по трубе подается поток ТА, подхватывающий гранулы и транспортирующий их по стояку; нижний конец стояка опущен в нижнюю камеру и находится под усеченным конусом. Даны эскизы.

Г. Розенберг

**62307 П.** Реформинг в присутствии окиси углерода. Эллиотт (Reforming in the presence of carbon monoxide. Elliott Kenneth M.) [Socody Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2756190, 24.07.56

Предложено усовершенствование в процессе каталитич. реформинга углеводородов, которые вводятся в зону реформинга (ЗР) с  $H_2$ -содержащим газом, причем кол-во последнего должно обеспечивать парц. давление  $H_2 > 1$  ат. Частицы катализатора непрерывно выводятся и вводятся в ЗР. Содержание влаги в газообразных и парообразных продуктах р-ции должно превышать 0,7 мол.%. Для этого рекомендуется в ЗР вводить  $CO$  в таком кол-ве, чтобы в продуктах р-ции было (в мол.%)  $< 0,7$  влаги,  $< 1,0 CO_2$ , от 0,2 до 25  $CO$ ; отношение  $CO:CO_2$  от 2 до 300. Кол-во вводимого  $CO$  составляет от 0,003 до 0,6  $m^3/kg$  катализатора. В состав катализатора входит  $\geq 70$  мол.%  $Al_2O_3$  и 18 мол.%  $Cr_2O_3$ .

Н. Кельц

**62308 П.** Процесс гидроформинга в псевдоожигенном слое. Шарман, Шарман, Каулакис (Fluid hydroforming process. Scharmann Walter G., Scharmann Louie Randall, Kaulakis Arnold F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2756189, 24.07.56

Пары углеводородов (У), соответствующих по вязкости моторному топливу, пропускаются с  $H_2$ -содержащим газом в реакционной зоне (РЗ) через плотный псевдоожигенный слой мелкоизмельченного катализатора (К) (соединения металла VI группы, напр.  $MoO_3$  на носителе) при 490—600° и давл. 7—35 ат. Продукты р-ции отводятся сверху РЗ, а частицы К — непосредственно из псевдоожигенного слоя, после чего подвергается отпарке от адсорбированных У и регенерации путем выжигания части углеводородистых отложений в отдельной регенерационной зоне. Регенерированный К, содержащий 1—4% вес. С, возвращается в РЗ; К с таким содержанием С наиболее пригоден для применения в псевдоожигенном слое. Кол-во К в РЗ и скорость циркуляции рассчитываются таким образом, чтобы обеспечить высокое отношение К к У (от 5 до 20, лучше от 5 до 10) со временем пребывания К в реакторе  $\geq 10$  мин. (рекомендуется 20 мин.). В этих условиях удается избежать окисления и восстановления К, снизив кол-во  $O_2$ , требуемого для регенерации, и расход  $H_2$  для восстановления или реактивации К. При высоком соотношении К:У подвод тепла, необходимого для процесса, осуществляется в РЗ с К, тем самым избегается термич. крекинг У при предварительном подогреве и уменьшается кол-во рециркулирующего газа, необходимого для компенсации эндотермич. р-ции.

Н. Кельц

**62309 П.** Гидроформинг в псевдоожигенном слое. Рекс (Fluid hydroforming. Rex Walter A.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2752294, 26.06.56

Патентуется процесс реформинга углеводородов (У) путем контактирования с тонкоизмельченными катализаторами (К) реформинга, в соответствии с техникой псевдоожигения твердых частиц. У и К непрерывно подаются в реакционную зону (РЗ), продукты р-ции и К непрерывно выводятся из РЗ. Частицы К регенерируются в отдельной зоне регенерации (ЗР) и возвращаются в РЗ. Подача К и углеводородного сырья в РЗ производится с такой скоростью, чтобы установилось соотношение К:сырье от 0,5 до 1,5; поток отработанного К поступает из РЗ в транспортную линию (ТЛ) для подъема в ЗР; в ТЛ подбрасывается такой поток воздуха, чтобы благодаря стиранию значи-



тельной части углеродистых отложений на К в ТЛ, т-ра отработанного К на входе в регенератор (Р) была практически равной т-ре Р. Дополнительно воздух, необходимый для регенерации, подается прямо в ЗР; скорость потока воздуха, подаваемого в ТЛ и, непосредственно, в Р, поддерживается практически постоянной; т-ра К на входе в Р поддерживается практически постоянной, путем увеличения потока отработанного К в ТЛ, если т-ра возрастает, и путем уменьшения этого потока, если т-ра в этой точке снижается. К являются окислы Mo, Cr, W и их смеси на носителях (активированная  $Al_2O_3$ , Zn-алюминатная шпинель и пр.). Рекомендуются К, содержащие 5—15 вес. %  $MoO_3$  или 10—40 вес. %  $Cr_2O_3$ . В К могут добавляться стабилизаторы и промоторы ( $SiO_2$ , CaO,  $CaO$ ,  $K_2O$ ). Размер частиц К 0—200 м (основное кол-во 20—80 м). Т-ра в реакционном аппарате 427—621°, давл. 0,35—35 кг/см<sup>2</sup>. Для реформинга гексановой фракции рекомендуется К  $Cr_2O_3-Al_2O_3$ , т-ра 540—550°, давл. 0,7—3,5 кг/см<sup>2</sup>. Для реформинга лигроина (93—177°) рекомендуется К  $MoO_3-Al_2O_3$ , т-ра 480—495°, давл. ~ 14 кг/см<sup>2</sup>. Давление в Р такое же, как в реакционном аппарате, т-ра 565—650°, время пребывания К 0,5—5,0 час., а в Р 3—15 мин.

М. Павловский

62310 П. Процесс гидроформинга с равновесным тепловым балансом. Фриц (Heat balanced hydroforming process. Fritz Robert J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2763595, 18.09.56

Усовершенствован способ гидроформинга углеводородных фракций с пределами кипения лигроина или моторных топлив, проводимый в контакте с плотным псевдооживленным слоем, содержащим ~ 4—10 вес. ч. тонкоизмельченного катализатора (К) реформинга (напр., окиси металла VI группы, нанесенной на  $Al_2O_3$ -содержащий носитель) на 1 вес. ч. инертного твердого раздробленного теплоносителя (Т) с размерами частиц большими, чем К. Процесс включает: конверсию углеводородных фракций в условиях реформинга или гидроформинга в зоне реактора (ЗР); удаление реформированных углеводородов в виде верхних потоков из ЗР; удаление смеси частиц К и Т из нижней части плотного слоя, находящегося в ЗР; разделение этой смеси в отстойной зоне; перенос частиц К обратно в ЗР, удаление из отстойной зоны остальной смеси, содержащей ~ 3—4 вес. ч. Т на 1 вес. ч. К, и обработка ее воздухом в зоне регенерации при повышенных т-рах для выжигания углеродистых отложений из К и для одновременного нагрева смеси; удаление смеси К и Т из зоны регенерации и контактирование с  $H_2$ -содержащим газом для частичного восстановления окиси металла К (иногда смесь К и Т не подвергается контактированию с  $H_2$ -содержащим газом); рециркуляция горячей смеси, содержащей в большей части Т и в меньшей К, в ЗР. Таким образом, большая часть тепла, полученного при регенерации К, переносится Т в ЗР, в то же время частицы Т занимают лишь небольшую часть объема реактора. Среднее время пребывания частиц К в главной ЗР составляет 3—4 часа, а Т — 20—60 мин. Дана схема процесса.

Г. Марголина

62311 П. Гидроформинг в псевдооживленном слое. Мартин, Николай, Суобб (Fluid hydroforming process. Martin Homer E., Nicolai Lloyd A., Swabb Lawrence E., Jr.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2763597, 18.09.56

Метод проведения эндотермич. р-ций (напр., гидроформинга углеводородной фракции, выкипающей в пределах моторного топлива) состоит из следующих стадий: контактирование в главной реакционной зоне (З I) парообразных реагентов (и рециркулирующего богатого  $H_2$  газа) со смесью (С), состоящей в боль-

шей части из твердых тонкоизмельченных частиц катализатора (К) (напр.,  $MoO_3$  или Pt, нанесенной на  $Al_2O_3$ -содержащем носителе) и в меньшей — из твердых частиц инертного теплоносителя (Т) с большей плотностью и большим размером частиц, чем таковые К; регулирование скоростей прохождения паров через С для получения плотного псевдооживленного слоя (ПС) частиц К в З I; выгрузка смеси Т и К со дна ПС в зону отстоя (З II) с меньшим поперечным сечением, расположенную под З I; ввод газа рециркуляции, богатого  $H_2$ , в нижнюю часть З II, выпуск газа с верха З II в низ ПС в З I; удаление потока твердых частиц из З II. Регулирование ввода газа в нижнюю часть в соответствии с плотностью удаленного потока З II; обработка этого потока  $O_2$ -содержащим газом для сжигания содержащихся в К углеродистых отложений и для нагрева Т и К, и рециркуляция горячей С в верхнюю часть ПС в З I. Дана схема процесса.

Г. Марголина

62312 П. Гидроформинг в псевдооживленном слое. Фелдбауэр, Горновский (Fluid hydroforming process. Feldbauer George F., Gornowski Edward J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2763596, 18.09.56

Усовершенствован реформинг лигроиновых фракций, в контакте со смесью, состоящей в большей части из тонкоизмельченных частиц катализатора реформинга и в меньшей — из твердых частиц инертного теплоносителя в виде плотного псевдооживленного слоя. Дана схема процесса.

Г. Марголина

62313 П. Фотохимическая реакция углеводородов. Сьер (Photochemical reaction of hydrocarbons. Cier Harry E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2762768, 11.09.56

Применяя облучение при т-ре 25—340° из смеси газообразных углеводородов (У) с примесью светочувствительного агента (Hg, Zn, Cd), получают жидкий продукт, содержащий У большого мол. веса, чем исходные. В качестве газообразных У могут быть применены парафиновые У, смесь изобутана и изопентана, n-бутан, алифатические У. Смесь в зоне р-ции должна двигаться с такой скоростью, чтобы Р были равны 600—3000. При этих условиях кол-во получаемого жидкого продукта удваивается по сравнению с меньшими скоростями. У должны быть по возможности свободны от посторонних примесей, вызывающих побочные р-ции или оказывающих вредное действие на светочувствительный агент (напр., водяной пар при Cd).

М. Пасманик

62314 П. Установка для производства горючих газов из вязких топлив. Гацке (Vorrichtung zur Erzeugung brennbarer Gase aus schwerflüssigen Brennstoffen. Gatzke Horst) [Keramische Industrie-Bedarfs-Kom-Ges. Paul Gatzke]. Пат. ФРГ 1007465, 31.10.57

В аппарате (А) газификации вязких топлив с многоструйным их вводом предложено реторты устанавливать по кольцу и обогревать подводимыми по тангенциально расположенным форсункам топочными газами или маслами; эти форсунки установлены примерно на половине высоты А. Полученные газы отводятся из верхней части реторт и поступают в сборный коллектор, из которого направляются потребителю. Нижние концы реторт не доходят до дна А; в нижнюю зону А может вводиться необходимое кол-во воздуха. Внизу А имеется эксцентрично вращающийся диск; твердые остатки газификации удаляются с помощью скребка. Приведены схемы А.

М. Пасманик

62315 П. Способ газификации жидкого углеводородсодержащего топлива. Вессолек (Process for the gasification of a liquid carbonaceous fuel. Wessolek

Rudolf) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2776195, 1.01.57

Топливо (Т) впрыскивают в виде кольцевой струи (КС) в камеру газификации (КГ), в которой поддерживают т-ру, достаточную для его воспламенения. Одновременно в КГ вводят  $O_2$ -содержащий газ (Г) (напр.,  $O_2$  или воздух, обогащенный  $O_2$ ) в виде одной КС Г, окружающей КС и направленной на пересечение с ней, и второй КС Г, находящейся внутри КС Т и также направленной на пересечение с ней. Г вводят в таком кол-ве, чтобы только часть впрыснутого Т сгорала, а остальная часть газифицировалась. Можно контактировать в КГ газифицированное топливо и газы сгорания с в-вом, реагирующим с ними эндотермически, напр. с  $H_2O$ -паром. Т можно предварительно подогревать до  $\sim 150^\circ$ , и оно может быть жидким только после подогрева. КС Т при впрыске целесообразно придавать вращение, так что его частицы в КС будут двигаться винтообразно. Способ пригоден для получения газа синтеза, содержащего СО и  $H_2$ . Пример. Нефтьтопливо, как и 92%-ный  $O_2$ , подогревалось до  $150^\circ$  и газифицировалось в присутствии  $H_2O$ -пара, вдуваемого с т-рой  $\sim 120^\circ$ ; степень газификации была  $> 88\%$ ; полученный газ содержал (в %): СО 52,6;  $CO_2$  3,7;  $H_2$  42,5. Дан эскиз КГ.

А. Равикович

62316 П. Стабилизированная топливная смесь (Stabilized fuel oil composition) [Du Pont de Nemours & Co.]. Англ. пат. 734632, 3.08.55

Предложены топливные композиции с добавкой  $\geq 0,001\%$  растворимого в масле сополимера соединений с двойной связью, содержащего 0,1—3,5% аминного N; одно из этих соединений не должно содержать аминного N и одно должно иметь углеводородную цепь  $\geq C_8$ . Примеры ненасыщ. соединений: сложные эфиры акриловой и метакриловой к-т с радикалами от  $C_8$  до  $C_{18}$ , винил-лаурат, и винил-стеарат и др. Аминный N можно ввести в полимеры, применяя для р-ции сополимеризации различные эфиры акриловой к-ты, содержащие аминогруппы, напр. диэтиламино-этилметакрилат и др.

Е. Покровская

62317 П. Метод и аппаратура для резкого охлаждения продуктов коксования. Чейни, Мозер (Process and apparatus for quenching coker products. Chaney Allen L., Moser John F., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2776931, 8.01.57

В процессе коксования тяжелых нефтяных остатков в псевдоожиженном слое твердых нагретых частиц получается фракция газойля (Г), загрязненная в-вами, нежелательными для последующего ее каталитич. крекинга. Для предотвращения образования этих в-в предложено паро-газовые продукты, выходящие из зоны коксования вместе с увлеченными ими твердыми и жидкими частицами, подвергать резкому охлаждению до  $400-440^\circ$  добавлением части свежего сырья, которое, будучи предварительно подогретым до  $180-260^\circ$ , нагревается при этом до  $260-370^\circ$ . При охлаждении паров до т-ры  $430^\circ$  получаемый Г имеет конец кипения  $545^\circ$ . Загрязняющая пары высококипящая фракция при таком охлаждении сжимается. Пары затем отделяют от сжиженной части и увлеченных твердых частиц в циклонном сепараторе (ЦС) и отводят из системы; жидкую фракцию отводят из ЦС по стояку. В верхнюю часть стояка, для предотвращения образования отложений, можно также вводить часть сырья и снижать т-ру жидкости до  $260-370^\circ$ . Из нижней части стояка через гидрозатвор жидкий продукт подается на расайкл. Дана схема. Ю. Коган

62318 П. Очистка труб от кокса. Фей (Removal of coke from tubes. Fay Philip S.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2752272, 26.06.56

Предложен метод очистки закоксованных трубчатых печей нефтяной и смолоперерабатывающей промышленности посредством взрыва внутри трубы взрывчатого в-ва, расположенного по всей длине очищаемой трубы. Рекомендовано применение взрывного шнура типа «Примакорд» диам. 6,5 мм в водонепроницаемой оболочке, содержащего внутри тетранитрат пентаэритрита. Пример. В трубу со слоем отложенного кокса 20—25 мм и с просветом  $\geq 37$  мм помещают свободно двойной шнур Примакорд и взрывают. После 1-го взрыва просвет увеличивается до 50 мм. Окончательную очистку провели путем повторного взрыва, после которого следует механическая обработка.

Г. Стельмах

62319 П. Обессеривание крекинг-бензинов с помощью формальдегида и натрия. Вандербилт, Торн (Desulfurization of cracked naphthas with formaldehyde and sodium. Vanderbilt Byron M., Thornd John P.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2773805, 11.12.56

Для предварительной обработки нефтяных фракций с целью улучшения процесса обессеривания их при контактировании с металлосодержащим Na рекомендуется обработка бензинов  $H_2SO_4$  или разб. водн. р-ром  $CH_3O$  (0,75%), а также пропускание паров над обожженным аттапульгитом при комнатной или повышенной т-ре. После предварительной обработки бензинов р-ром  $CH_3O$  и отделения образовавшегося илистого осадка и использованной серной к-ты бензин пропускается через псевдоожиженный слой щел. металла на твердом носителе (2% Na на  $Na_2CO_3$ ) при т-ре  $150-315^\circ$ ; способ предусматривает переработку легких нефтяных дистиллятов, в частности крекинг-бензинов. Пример. Пары фракции с т. кип.  $50-160^\circ$ , полученной при каталитич. крекинге и не подвергавшейся предварительной обработке, пропускают над Na, отложенным на  $Na_2CO_3$  (содержание Na 1%), при т-ре  $240^\circ$ ; содержание S снижается с 0,108% до 0,0021%, но эффективное использование Na невелико (11,9%). После предварительной обработки этого бензина 95%-ной  $H_2SO_4$  (1 кг на 70 л) и пропускания паров продукта над Na (2% Na на  $Na_2CO_3$ ) при  $200^\circ$  содержание S снизилось до 0,0034% при эффективности использования Na 16%. При менее высокой степени обессеривания (остаточное содержание S 0,014%) эффективность равна 36%.

П. Корнев

62320 П. Обессеривание нефти и нефтяных фракций. Шеперд (Desulfurization of crude oil and crude oil fractions. Shepherd George R. L.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2771401, 20.11.56

Предложен метод обессеривания нефтеносного нефтяного сырья, содержащего  $\geq 3 \cdot 10^{-3}\%$  твердых металл. частиц из хранилищ и газопроводов. Нефть (I) нагревается до т-ры  $370-455^\circ$ , причем все или часть углеводородов переходит в паровую фазу, и пропускается через 1-ю каталитич. зону с отработанным алюмосиликатным гидрообессеривающим катализатором крекинга в присутствии  $H_2$ . Мол. соотношение  $H_2$ : I от 2 до 40, давл. 1—35 ата, объемная скорость 0,5—20 объемов жидкой I на 1 объем катализатора в 1 час. Выходящая из 1-й зоны I контактируется во 2-й каталитич. зоне на Co—Mo-катализаторе, нанесенном на  $Al_2O_3$ . Условия во 2-й зоне: т-ра  $370-455^\circ$ , мол. соотношение  $H_2$ : I от 2 до 20, давл. 1—35 ата, объемная скорость 0,2—10 объемов жидкой I на 1 объем катализатора в 1 час. Т-ра в 1-й зоне на  $16-33^\circ$  выше, чем во 2-й. Вследствие дегидрогенизации нефтяных усиливается гидрообессеривание и подавляется гидрокрекинг. Аналогично проводится процесс обессеривания сырья, содержащего золаобразующие компоненты в значительном кол-ве; при этом 2-я зона заполнена



катализатором гидрогенизации — окислами или сульфидами V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo и W на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Н. Кельцев

**62321 П. Обработка углеводородных дистиллятов фенилендиаминном, алкилфенолятом и воздухом.** Мориасти, Грейвс (Treatment of hydrocarbon distillates with a phenylene diamine, an alkyl phenolate and air. Moriarty Francis C., Graves Francis G.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2744055, 1.05.56

Патентуется обессеривание крекинг-бензина путем диспергирования в нем в присутствии воздуха р-ра  $\text{N,N}'$ -ди-втор-бутил-п-фенилендиамина (I), Na-фенолята (II) и спирта. Концентрация I при этом должна быть 0,0001—1,0 вес.% (предпочтительно 0,001—0,1%), II 0,0025—0,1%. Т-ра р-ции 10—52°. Процесс можно вести в присутствии NaOH (1—40 вес.%, предпочтительно 3—25% от веса р-ра, содержащего II). В бензине, содержащем 0,025 вес.% термич. крекинга меркаптановой S, без добавления I и II через 5 дней хранения содержание S составляло 0,018%. Добавка 0,01% I за то же время лишь незначительно снизила содержание S (0,015%); добавление II дало через 5 дней содержание S 0,0175%. Одновременное добавление I и II обеспечило удаление S за 3 дня. При замене II NaOH обессеривание длилось 5 дней. Бензин каталитич. крекинга с содержанием меркаптанов 0,008% смешивали с 10% по объему NaOH, уд. в. 1,162, содержащим 25% крезилата натрия. К одной части р-ра добавляли I. Через 16 час. докторская проба была отрицательной.

М. Пасманик

**62322 П. Обессеривание топлива посредством двуокиси серы и галоида. Силиг, Джонсон, Дитерс** (Heater oil purification using sulfur dioxide and a halogen. Seelig Herman S., Johnson Carl E., Deters John F.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2726989, 13.12.55

Обессеривание сернистых нефтяных дистиллятов прямойгонки, кипящих выше т-ры кипения бензина, жидким  $\text{SO}_2$  в присутствии  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{SOCl}_2$  производится в 2 стадии. Рекомендуется на 1 моль меркаптана брать 0,9—1,1 моля  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{Cl}_2$ , или 1,4—1,6 моля  $\text{SOCl}_2$ , а для полного удаления  $\text{SO}_2$  обработку производить водн. р-ром NaOH при 49—104°. На каждой стадии можно брать 20—500 об.%  $\text{SO}_2$  при т-ре обработки от —57° до 21°. Высоко-сернистое печное топливо прямойгонки с т. кип. 177—329° обессеривается в 3 стадии при —18°. На каждой стадии обработка производится 50 об.%  $\text{SO}_2$  в течение 5 мин.

М. Энглин

**62323 П. Гидрообессеривание с применением катализатора молибдата кобальта, предварительно сульфированного при контактировании с загрузкой в специальных условиях.** Сунтсер, Бронсон II, Уэйкарт (Hydrodesulfurization process using a cobalt molybdate catalyst presulfided with the feed under specific conditions. Sweetser Sumner B., Bronson II, Stanley O., Weikart John) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2761816, 4.09.56

Предложен метод обессеривания высококипящей смеси углеводородов, содержащей  $\geq 1,5\%$  S (2—6% S) и выкипающей при 177—565° с катализатором (K) типа молибдата Co. Для увеличения активности и срока службы K его контактируют с этой смесью при 288—343° (315°), давл. 14—56  $\text{кг/см}^2$  (28  $\text{кг/см}^2$ ) и подаче жидкой массы 0,5—2 объема в час на 1 объем K (1 объем в час на 1 объем K). Размер частиц K 4,7—9,5 м. Т-ра в реакционной зоне должна быть не менее чем на 27,5° предпочтительно на 55° ниже, чем при удалении S. Кол-во пропускаемого  $\text{H}_2$  составляет 8,9—53,4 м<sup>3</sup> (17,8—35,6 м<sup>3</sup>) на 100 л загрузки. В некоторых слу-

чаях кол-во  $\text{H}_2$  необходимо увеличить до 89 м<sup>3</sup>. В среднем во время активирования K расходуется 0,89—12,5 м<sup>3</sup>  $\text{H}_2$  на 100 л загрузки. Т-ра процесса обессеривания должна быть в интервале т-р 345—425° предпочтительно 370—400°, давл. 10,5—70  $\text{кг/см}^2$ , подача сырья 0,5—3 объема в час на 1 объем K, кол-во  $\text{H}_2$  17,8—71,2 м<sup>3</sup> на 100 л загрузки. Расход  $\text{H}_2$  1,33—12,46 м<sup>3</sup> на 100 л загрузки. При ведении процесса таким образом содержание серы в загрузке в отдельных случаях удавалось снижать с 2,1 до 0,155 вес.%.  
М. Пасманик

**62324 П. Гидрообессеривание с заранее подготовленным катализатором.** Сунтсер, Бронсон (Hydrodesulfurization process with preconditioned catalyst. Sweetser Sumner B., Bronson II, Stanley O.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2761817, 4.09.56

Для увеличения активности катализатора (K), применяемого при гидрообессеривании нефти или ее фракций, содержащих 2—6% S, K — молибдат Co на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — предварительно при 149—382° (315°), давл. 7—17,5  $\text{кг/см}^2$  в течение 12—36 час. контактируют с фракцией нефти, выкипающей при 165—288° и подаваемой со скоростью 0,5—2 объема (предпочтительно 1 объем) в час на 1 объем K. Фракция должна содержать 0,2—1, предпочтительно 0,5 вес.%, S и 90—110 мг (99 мг) меркаптанов на 100 мл. Скорость поступления  $\text{H}_2$  17,8 м<sup>3</sup> на 100 л загрузки. После активирования K его используют для обессеривания фракции нефти, содержащей 2—4,5% S, пропуская ее через слой K со скоростью 0,25—3 объема в час на 1 объем K при 343—427°, давл. 7—70,3  $\text{кг/см}^2$  и подаче  $\text{H}_2$  8,9—89 м<sup>3</sup> на 100 л сырья. При этом содержание S удавалось снизить с 4 до 0,4 вес.% без предварительной обработки катализатора и до 0,11 вес.% при проведении описанного выше процесса повышения активности катализатора.  
М. Пасманик

**62325 П. Каталитический метод гидрообессеривания углеводородной фракции с титанатом кобальта.** Джонсон, Циммершид (Method of hydrodesulfurizing hydrocarbon oil using a cobalt titanate catalyst. Johnson Carl E., Zimmerschied Wilford J.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2764526, 25.09.56

Предложен метод обессеривания нефтяной фракции (в частности лигроина из коксового перегонного куба), содержащей S, путем контакта ее паров с  $\text{H}_2$  при т-ре 315—538° (315—427 или 399°), давл. 7—210  $\text{кг/см}^2$  (35  $\text{кг/см}^2$ ) и соотношении 35,7 м<sup>3</sup>  $\text{H}_2$  на 100 л лигроина при скорости 2 объема сырья на 1 объем катализатора (K) в час. K служит титанат Co, получаемый обжигом в течение 1—24 часа при 760—1093° (982°) смеси CoO с  $\text{TiO}_2$  при мол. отношении 2:1. K может также содержать меньшие кол-ва титаната Co и большие  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Полученный K превращают в порошок и добавляют его в виде гранул. K селективно способствует удалению S (обессеривание происходит на 80—93%) и снижает расход  $\text{H}_2$ , повышая таким образом экономич. выгодность процесса. Кроме того добавление K дает возможность получения обессеренной фракции с высоким октановым числом.  
М. Пасманик

**62326 П. Очистка нефтяных дистиллятов смазочных масел эвтектической смесью гидроокисей натрия и калия.** Блац (Refining naphthenic lube-oil distillates with an eutectic mixture of sodium hydroxide and potassium hydroxide. Blatz Leo J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2773807, 11.12.56

Патентуется метод очистки масляного дистиллята, полученного при перегонке нефтяной нефти, имеющего кинематич. вязкость  $\geq 240$  (430) сст при 37,8°.

Дистиллят обрабатывают эвтектич. смесью  $\text{NaOH} + \text{KOH}$  в кол-ве, достаточном для нейтрализации кислотности дистиллята с избытком в 0,06 (0,25) вес. %, после чего его снова перегоняют. М. Пасманик

**62327 П.** Экстрагирование углеводородов растворителями. Грот (Solvent extraction of hydrocarbons. Grote Henry W.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2770663, 13.11.56

Патентуется получение концентратов ароматич. углеводородов из реформинг-бензина. От продукта реформинга отделяют парафиновую фракцию (Ф), выкипающую от 40 до 65°, и Ф (65—80°), содержащую ароматич. и парафиновые углеводороды. Ф противотоком вводят в контакт с р-рителем ароматич. соединений — водн. р-ром полиоксиполиалкиленгликоля (оксидиэтиленгликоля) в зоне экстракции, и получают рафинат парафиновых и экстракт (Э) ароматич. соединений с небольшим кол-вом относительно тяжелых парафинов. Противотоком к Э движется легкая парафиновая Ф в избыточном кол-ве, чтобы вытеснить из Э незначительную примесь тяжелых парафинов. Избыток легкой Ф, совместно с рафинатом, выводят из этой зоны, отгоняют рафинат и возвращают в процесс легкую фазу совместно с полученной после разгонки Э. При проведении процесса легкие парафиновые углеводороды вводят в нижнюю часть зоны экстракции, р-ритель в верхнюю, а более тяжелую фазу углеводородов — в среднюю. Так, напр., при выделении этим методом бензола чистота его 99,5—99,9%. Выход 97—98%. М. Пасманик

**62328 П.** Установка и процесс экстракции углеводородных фракций. Хеттик (Hydrocarbon extraction unit and operation. Hettick George R.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2764522, 25.09.56

Содержащая ароматич. углеводороды фракция (продукт, идущий на повторный крекинг, с пределами кипения 165—400°) поступает при 13—16° в промежуточную часть экстракционной зоны (ЭЗ), селективный р-ритель ( $\text{SO}_2$  фурфурол) — в верхнюю и контактируются при ~ 16°; образующаяся рафинатная фаза, богатая парафинистыми компонентами, удаляется из верхней части ЭЗ, экстрактная, богатая ароматич. углеводородами, — из нижней. Между обоими концами ЭЗ поддерживается перепад т-ры путем понижения ее в нижней части ЭЗ. Дана схема процесса. Г. Марголина

**62329 П.** Способ выделения смол из нефтяных фракций. Ханн (Process for recovering resins from petroleum fractions. Hunn Olen D.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2727847, 20.12.55

Фракцию сырой смолы, полученной экстракцией фенолом деасфальтированного пропаном (I) масла, подвергают противоточной экстракции жидким I при соотношении I:смола = 8,5—8,9:1, т-ре низа колонны 57—59°, верха 85—87° и давл. ~ 42 ат. Выход очищ. масла 58—64%, высоковязких ароматич. смол 35—42%. М. Энглин

**62330 П.** Способ щелочной обработки масел. Сумимото Сайдзи. Японск. пат. 8032, 7.12.54

1000 л отработанного турбинного масла с кислотным числом 0,5 обрабатывают при 80° в перегонном кубе 500 г  $\text{NaOH}$  в 80%-ном  $\text{CH}_3\text{OH}$  и нагревают до 100°; отгоняющиеся пары улавливают 4 л  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Остаток смешивают при 100° со 100 л воды, верхний масляный слой промывают 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разб.  $\text{NaOH}$  и водой, затем обрабатывают путем добавления 50 кг кислоты глины и фильтруют. Получают 820 л очищ. масла.

Э. Тукачинская  
**62331 П.** Регенерация отработанной глины для очистки масла. Пола (Process for treating spent oil refinery clay. Paull Peter L.) [Texaco Development Corp.]. Пат. США 2769751, 06.11.56

К отработанной глине, содержащей остаточное масло и окрашивающие примеси, добавляется вода и р-рители масел, окрашивающих примесей. Применяется также добавка смеси воды с р-рителями. Р-рители — жидкости, испаряющиеся при нагреве. Полученная подвижная суспензия проходит 1-ю зону трубчатой печи, в которой происходит испарение добавленных жидкостей и остаточного масла. Взвесь частиц глины в парах проходит 2-ю зону трубчатой печи, в которой при высокой турбулентности потока и скорости свыше 30 м/сек достигается измельчение частиц глины. Затем пары отделяются от частиц глины. После конденсации паров сепарацией отделяется масло от добавленной жидкости (вода, р-ритель), которая вновь используется для регенерации глины, а сепарированные частицы глины после этого обрабатываются паром.

С. Розенберг  
**62332 П.** Стабилизация дистиллятных нефтей топлив. Брукс, Дьювал (Stabilization of fuel oil. Brooks Frank W., Duval Claiborne A., Jr.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2770581, 13.11.56

Разработан метод получения дистиллятного нефтяного топлива (Т), имеющего цвет по ASTM не темнее 3½ после 2-месячного хранения при 38°. Стабилизируемое Т перемешивают с водн. р-ром I, содержащим 20—55 вес. %  $\text{NaOH}$ , отношение которого к Т составляет от 4:1 до 20:1; отделяют частично обработанное Т от водн. р-ра  $\text{NaOH}$ , содержащего  $\text{Na}$ -соли извлеченных из Т соединений, и перемешивают с водным р-ром II, содержащим 35—55 вес. %  $\text{KOH}$ , отношение которого к Т составляет от 5:1 до 200:1; отделяют обработанное Т от водн. р-ра II, содержащего  $\text{K}$ -соли извлеченных из Т соединений; промывают Т водой, отделяют от промывной воды и обезокаливают промытое Т. Из отработанного водн. р-ра I  $\text{NaOH}$  при соответствующих т-ре и конц-ии выделяют практически уже нерастворимые  $\text{Na}$ -соли для получения регенерированного водн. р-ра, содержащего 30—55 вес. %  $\text{NaOH}$ . После чего с этим раствором контактируют дополнительное кол-во Т. Даны графики и схема процесса. Г. Марголина

**62333 П.** Способ депарафинизации нефтепродуктов мочевиной. Акаи Киси, Яда Наоки [Нихон когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3928, 28.05.56

Для депарафинизации (ДП) нефтепродуктов предложено применять комплексы мочевины (I) с низкокипящими  $n$ -парафинами или их производными (напр., с  $n$ -гексаном (II),  $n$ -гептаном, гексанолам, гептанолам). Эти комплексы являются нестойкими; в результате р-ции обмена они образуют комплексы I с имеющимися в нефтепродукте высокомолекулярными парафинами с колич. выходом. Р-ция протекает при т-е ~ 20° за 5—10 мин. При небольшой вязкости нефтепродукта для лучшего перемешивания обработ. р-р рекомендуется проводить при более высокой т-ре. Пример. К 100 г нефтяной фракции 228—438° с т. заст. +7° прибавили 100 г комплекса I с II (отношение I к II 3—6:1); смесь встряхивали при ~ 20°. Полученный комплекс отфильтровали и промыли 100 мл бензола. Из депарафинизированной фракции отогнали II и получили 60 г продукта с т. заст. < -40°. 100 г полученного комплекса разложили добавлением 500 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , получили 25,5 г парафина, не содержащего II. Ю. Ермаков

**62334 П.** Аппарат и процесс для выделения и очистки парафина. Мак-Кей (Apparatus and process for the separation and purification of wax. McKay Dwight L.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2781294, 12.02.57

Парафино-масляную смесь (ПМС) охлаждают до т-ры, достаточной для кристаллизации парафина (П).



и полученную взвесь кристаллов II в масле (М) непрерывно пропускают при перемешивании через зону очистки (30). В начальной части 30 находится 1-я зона фильтрации (1-3Ф), из которой выводят М, в основном не содержащее II, а оставшуюся в 30 массу кристаллов II пропускают при медленном перемешивании дальше, к концу 30, где II расплавляют нагревом; часть расплавленного II из конца 30 направляют навстречу потоку кристаллов II, контактируя при этом кристаллы II и расплавленный II, благодаря чему вымываются окклюдированные на кристаллах II в-ва; смесь расплавленного II и вымытых в-в выводят из 30 при помощи 2-й зоны фильтрации (2-3Ф), расположенной между 1-3Ф и местом расплавления II, или при помощи 2-3Ф и 3-й зоны фильтрации (3-3Ф), расположенной между 2-3Ф и местом расплавления II. Из конца 30, где расплавляют II, выводят очищ. расплавленный II. Жидкие потоки, выведенные из 2-3Ф и 3-3Ф, обычно рециркулируют на охлаждение совместно с ПМС. В случае добавления в ПМС депрессорной присадки для облегчения выделения II, присадка окклюдируется на кристаллах II, откуда вымывается расплавленным II и выводится вместе с ним в основном из 2-3Ф. Из охлажд. ПМС можно вначале отделить II от М вне 30, полученную массу кристаллов II промыть р-рителем М и затем направить в 30. Приведены схемы технологич. процесса и конструкций аппаратов.

А. Равикович

**62335 П.** Выделение диолефинов из углеводородных смесей. Хиллер, Дис (Process for the separation of diolefins from hydrocarbon mixtures. Hillyer John C., Dees Asa C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2756267, 24.07.56

Предложен процесс выделения диолефинов из смеси углеводородов обработкой смеси р-ром Си-соли галогенводородной к-ты в инертном р-рителе. Продукт р-ции диолефинов с сопряженной двойной связью с указанным р-ром выпадает в осадок и отделяется, а затем смешивается с гранулированным целлюлозным волокнистым носителем для выделения диолефинов.

И. Рояков

**62336 П.** Незагустевающий битумный состав и метод его изготовления. Уинклер, Уодди (Non-gelling bituminous composition and a method of preparing it. Winkler Lewis A., Waddey Walter E.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2764495, 25.09.56

Для устранения загустевания во время хранения, а также для улучшения антикоррозионных свойств флюсированного битума, широко применяющегося для грунтовки металлов в автомобильной промышленности, к окисленному битуму (Б), полученному продуванием воздуха или кислорода, добавляют смесь первичных алифатич. аминов и жирных к-т. Амины должны содержать в цепи  $C_{16} - C_{18}$  (напр., гексадецил-, гептадецил- или октадециламин, а также их смеси). Жирные к-ты должны содержать  $C_{15} - C_{19}$  в алкильном радикале (олеиновая, пальмитиновая, стеариновая, линолевая, абетиновая и другие к-ты). Добавляемая смесь состоит из 60% аминов и 40% рафинированного гидрированного масла и добавляется в кол-ве 0,5—0,75% от веса Б. При необходимости разрушить ранее образовавшийся гель кол-во ее увеличивают до 3%. Смесь аминов состоит из 30% гексадецил-, 25% октадецил- и 45% первичных октадецил-н-аминов. К флюсированному битуму, состоящему из 53 вес. ч. окисленного Б и 47 ч. лигроина, добавили при осторожном нагревании с обратным холодильником 0,5—0,75 вес. % смеси 60% аминов (30% гексадецил-, 25% октадецил-, 45% первичных октадецил-н-аминов) и 40% рафинированного гидрирован-

ного масла (45% олеиновой к-ты, 45% линолевой к-ты и 10% смоляных к-т). После 30-дневного хранения приготовленного и контрольного составов (без добавки) вязкость первого в 7,2 раза меньше, чем вязкость контрольного состава в 1-й день хранения.

М. Пасманик

**62337 П.** Метод и аппаратура для удаления жидкости и паров из газовых потоков. Паркс (Methods of and apparatus for removing liquid and vapor fractions from fluid streams. Parks Ashbury S.). Пат. США 2765868, 9.10.56

Метод дегидратации газа под высоким давлением путем механич. сепарации жидкой фазы и последующей осушки газа адсорбентом (А) (алюмогель, силикатель, боксит и т. п.). Процесс осуществляется в двух вертикальных аппаратах, поочередно включаемых в поток газа; в одном аппарате происходит осушка газа, а в другом — реактивация А. Аппарат является комбинацией сепаратора и осушителя. Осушаемый газ нисходящим потоком проходит нижнюю часть аппарата с горизонтальными отбойными тарелками, изменяющими направление газа. Сепарированная жидкость выводится снизу; затем газ по вертикальной трубе, расположенной по оси аппарата, направляется в верхнюю часть, заполненную А, и выводится сверху аппарата. Небольшая часть сухого газа отводится через подогреватель во второй аппарат для реактивации А нисходящим потоком. А помещен в кольцевом пространстве, ограниченном перфорированными концентрич. стенками, диаметр которого меньше диаметра аппарата. При реактивации А испаряется вода, конденсирующаяся на холодных стенках корпуса аппарата; конденсат стекает в нижнюю его часть. Переключение циклов производится автоматически. Способ может использоваться для осушки природного газа на индивидуальных скважинах. Приведены схемы и эскизы.

С. Розенор

**62338 П.** Аппарат и способ конверсии горючих газов (Appareil et procédé de conversion de combustibles gazeux) [Cie Générale de Construction de Fours]. Франц. пат. 1121150, 23.07.56

Аппарат (А) для конверсии газообразных углеводородов (У) в газообразное горючее с более низкой теплотворностью путем частичного окисления У в присутствии водяного пара на катализаторе отличается тем, что смешение воздух + водяной пар (В-П) с У производится в смесителе-распределителе; он состоит из сужения Вентури (СВ), расположенного по вертикальной оси А внизу трубопровода (I), подводящего В-П в А сверху, и из трубопровода (II), подводящего У в А снизу; верхний перекрытый конец II входит коаксиально в СВ и имеет на боковой поверхности несколько отверстий для прохода У в СВ; в расширении ниже СВ расположен распределитель, представляющий несколько расширяющихся книзу усеченных конусов, между которыми находятся проходы для газов и слой катализатора. I и СВ могут быть футерованы огнеупорным материалом по всей высоте слоя катализатора, через который они проходят. Выход газов конверсии из А осуществляется через канал кругового сечения, внутри которого расположен I. I может использоваться как теплообменник для подогрева В-П внутри А, для чего он снабжается внутри и (или) снаружи металлч. ребрами, спиралью и другими приспособлениями для улучшения теплообмена. Приложена схема.

А. Равикович

**62339 П.** Непрерывный термический процесс получения сажи. Антонсен (Continuous thermal process of making carbon black. Antonsen Randolph) [Godfrey L. Cabot, Inc.]. Пат. США 2773744, 11.12.56

Предложен способ произ-ва сажи и  $H_2$ -содержащего

газа (или  $H_2$ ), заключающийся 1) во введении в пустую теплоизолированную реакционную зону (РЗ) углеводородного газа (УГ), нагретого вне РЗ; 2) нагреве  $H_2$ -содержащего газа, полученного в результате процесса, до т-ры выше т-ры разложения УГ (выше  $1315^\circ$ ) и введении его в РЗ; 3) термич. разложении УГ до сажи и  $H_2$  в РЗ; 4) отделении образовавшейся сажи от газа. УГ и циркулирующий горячий  $H_2$  (газ-теплоноситель) могут проходить РЗ прямоточным потоком. Получающийся в процессе  $H_2$  частично используется для предварительного нагрева УГ и циркулирующего  $H_2$ . Из приведенных примеров следует: т-ра нагрева газа-теплоносителя  $1650-2480^\circ$ ; его кол-во составляет 3,6—12,0 объемов на 1 объем УГ; качество получаемой сажи зависит от т-ры и кол-ва вводимого в РЗ газа-теплоносителя.

**62340 П. Приготовление бензинов. Эванс** (Gasoline preparation. Evans Louis P.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2769752, 06.11.56

Процесс для получения компонента авиабензина (КАВ) с сортировкой свыше 100/130 и компонента моторного бензина (КМБ) с октановым числом свыше 80. Исходное сырье: углеводородная фракция (УФ) с содержанием ароматич. углеводородов  $\geq 22$  об. %, кипящая  $93-149^\circ$ ; парафинистый алкилат, выкипающий при  $38-121^\circ$  (ПА). При контактировании УФ с безводн. р-рителем, селективным по отношению к ароматич. углеводородам, напр., диэтиленгликолем (I), образуется экстракт (Э) и рафинат (Р). Э, содержащего прочие углеводороды и I. При контакте Э с ПА ароматич. углеводороды отделяются от I и, смешиваясь с ПА, образуют КАВ. После удаления I из Р (напр., водн. промывкой) получается КМБ. I, полученный из Э и Р, возвращается на смешение с УФ. При обработке Э к ПА может добавляться бензин прямойгонки с т. кип.  $38-121^\circ$ .

**62341 П. Применение фосфорсодержащих добавок к этилированному бензину. Уассербак, Уокер** (Use of phosphorus compounds in leaded gasoline. Wasserbach Theodore B., Walker Raymond W.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2764866, 2.10.56

К топливу для ракетных двигателей, содержащему  $\sim 1$  мл тетраэтилсвинца на 1 л топлива, добавляют такое кол-во растворимых в углеводородах Р-соединений, чтобы атомарное соотношение Р:Рв в твердых продуктах сгорания было  $\geq 5$ . Т-ра кипения этих Р-соединений не должна превышать  $427^\circ$ . Для добавки к топливу можно применять соединения типа моно-, ди- и триалкил- и моно-, ди- и триарилаэфиров фосфорной и фосфористой к-ты, а также трикрезилфосфат. Для предотвращения коррозии нагретых выше  $760^\circ$  металлич. частей, подвергающихся действию Рв-соединений, рекомендуется контактирование металла с растворимыми в углеводородах Р-соединениями при условии, чтобы в осадке, отлагающемся на металле, соотношение Р:Рв было равно 5. Пример. Полоска нержавеющей стали частично погружалась во взвешенную РвО в фарфоровом тигле, помещенном в муфельную печь с т-рой  $898^\circ$  на 48 час., при продувании воздуха (100-кратный обмен атмосферы в печи); после этого пластинка очищалась электролитически, промывалась, высушивалась и взвешивалась. Аналогичные опыты со смесями, содержащими, помимо РвО, различные кол-ва  $P_2O_5$ , показывают, что потеря веса пластинки, принятая за 100 в опытах без добавки  $P_2O_5$ , падает до 68, 59 и 6 в опытах, где атомарное соотношение Р:Рв равно соответственно 1, 3 и 5.

**62342 П. Композиции ракетного топлива. Парсонс** (Propellant compositions. Parsons John W.) [Ae-

rojet-General Corp.]. Пат. США 2783138, 26.02.57  
Состав патентуемой композиции (в %):  $\sim 50$  хлорнокислого аммония, смешанного с термопластичным сшивком из  $\sim 25$  тринитротолуола,  $\sim 12,5$  битумена и  $\sim 12,5$  масла SAE 10 или стабильного жидкого парафинового углеводорода.

**62343 П. Метод превращения жидкого углеводорода в гель. Шулман** (Method of converting a liquid hydrocarbon to a gel. Shulman George) [Pfister Chemical Works, Inc.]. Пат. США 2763621, 18.09.56

Патентуется метод превращения легкого жидкого углеводорода в гель путем растворения при комнатной т-ре Al-мыла смешанных органич. к-т. Этими к-тами могут быть жирные к-ты и их смеси с нафтеновой к-той, к которым во время приготовления мыла добавляют 2,8—7% (от общего кол-ва органич. к-т) замещ. ароматич. карбоновой к-ты, причем не менее трех заместителей приходится на H, а остальные два могут быть H, алкилом, алкоксигруппой, COOH или ангидридом этих к-т. В качестве карбоновой к-ты применяют толуиловую, 2-толуиловую, бензойную, анисовую к-ты или фталевый ангидрид. Пример. К 180 г 10%-ного водн. р-ра NaOH добавляют смесь к-ты кокосового масла (в з) 28, олеиновой к-ты 28, нафтеновой к-ты 9, бензойной к-ты 4 и в течение получаса при  $30^\circ$  р-р 56 г кристаллич. сульфата аммония в 125 мл воды. Осевшее Al-мыло отфильтровывали, промывали и сушили при  $70^\circ$ . Получали гранулы, легко растворимые в жидких углеводородах при комнатной т-ре.

**62344 П. Смазочные композиции. Ларсен** (Metal lubricant compositions. Larsen Robert G.) [Shell Development Co.]. Канадск. пат. 511641, 5.04.55

Предлагаемые композиции содержат 1—50% силоконового полимера с общей ф-лой  $(-SiR_2-O)_n$ , где R — разветвленный или неразветвленный углеводородный радикал с числом атомов Si < 20, а n — число  $\geq 5$ —80% сульфированного полимера олефина. Пример состава смазки: 1—50% диметилсилоконового полимера, 25—80% сульфированного полимера изобутилена и 1—25% бентонита.

**62345 П. Компаундированное смазочное масло. Уиннинг, Роджерс** (Compounded lubricating oil. Winning Carl, Rogers Dilworth T.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канадск. пат. 518035, 1.11.55

К минер. смазочному маслу добавляют 0,02—15% продукта, полученного при нагревании при  $20-140^\circ$  1—3 молей ненасыщ. алифатич. или алициклич. соединения, напр. полиизбутилена, с 1 моле  $S_2Cl_2$  с последующим нагреванием 0,5—10 молей полученного продукта р-ции с 1 моле ароматич. соединения, напр. хлорфенола, фенола или ароматич. сульфида; при  $40-160^\circ$  до прекращения выделения HCl-газа и очищ. затем перегонкой.

**62346 П. Стабилизированные смазочные композиции. Пизо, Хук** (Stabilized lubricating compositions. Pizzo James B., Hook Edwin O.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2734865, 2734866, 14.02.56

К минер. маслу, работающему в жестких условиях в качестве ингибитора окисления и коррозии, добавляют в кол-ве 0,2—3,0 вес. % продукта р-ции терпена, напр.  $\alpha$ -пинена, со смесью  $P_2S_5$  + S, а в качестве стабилизатора термич. распада 0,05—2 вес. % растворимого в масле нейтрализованного продукта р-ции  $P_4S_3$  + O с октадециловым эфиром смеси к-т жиров, напр. олеиновой, линолевой и стеариновой. Пример. Продукт р-ции октадецилового эфира к-т таллового масла с  $P_4S_3$ , проводимой при прибавлении ZnO, Ba(OH)<sub>2</sub> и воды при нагревании и пропускании воздуха, содержит (в %): Ba 9,42; Zn 2,72; P 2,65 и S 1,63.

Е. Покровская

**62347 П. Коф. Ка. Сант. Oil Corp.**

К минер. смеси 494 310 г  $CS_2$  дают до 2720 г фтордерживающ.

**62348 П. [Californi]**

Смазка ла и в котором ла замещ. Алкилы и  $NH_2$ -групп. присадка.

**62349 П. Шенный**

ралины résistan huiles Benz A Смазоч

ные давл ной в м держат д битеры р производ через СМ на маши что введ вынает

**62350 П. Фанк**

Линд Edwi США,

Капте

рация, 0,1—5,0%

противо

щей, пр

модейст

форной

дущее

Р' и R'

рильный

способн

$NH_3$ , в

C—H,

целое ч

Напр.,

1,7 г  $NH_3$

Т-ру ре

Получа

сколько

мое в-в

в жидк

моющих

ла за с

**62351 П. sition**

roleu

Смаз

масла

27 Хим



62347 П. Смазочные масла с детергентной присадкой. Кантрелл, Смит (Detergent lubricating oils. Cantrell Troy L., Smith Herschel G.) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2736704, 28.02.56

К минер. смазочному маслу добавляют в кол-ве 0,1—25% присадку, полученную следующим способом: смесь 4944 г тетраметилбутилфенола, 744 г анилина и 340 г  $CS_2$  нагревают 2 часа при размешивании, охлаждают до 20° и добавляют дисперсию 888 г  $Ca(OH)_2$  в 2720 г формалина, затем т-ру поднимают до 138° и подерживают ее до полной отгонки воды. И. Богданов

62348 П. Смазочные составы (Lubricant compositions) [California Research Corp.]. Англ. пат. 734412, 03.08.55

Смазка состоит в большей части из смазочного масла и в меньшей — из бензилазилдитиокарбамида, в котором оба Н в  $NH_2$ -группе и 0—4 Н в остатке бензола замещены на алкильные группы с 1—20 атомами С. Алкилы могут иметь заместители, напр. Cl, Br, OH, и  $NH_2$ -группы. Смазка может применяться с другими присадками. Г. Марголина

62349 П. Смазочные масла, выдерживающие повышенные давления и приготовленные на основе минеральных масел. Шефер (Huiles de lubrification résistant à la pression et préparées sur la base des huiles minérales. Schäfer Eduard) [Daimler-Benz Aktiengesellschaft]. Франц. пат. 1131314, 20.02.57 Смазочные масла (СМ), выдерживающие повышенные давления, содержат 0,5 об. %  $H_2O$ , эмульгированной в минер. масле.  $H_2O$ , входящая в состав СМ, содержит добавки для стабилизации эмульсии и ингибиторы ржавления. Эмульгирование  $H_2O$  в СМ можно производить при одновременном продувании воздуха через СМ. Данные испытания трех моторных масел на машине трения Олмена — Виланда показывают, что введение в СМ 0,5 об. %  $H_2O$  в виде эмульсии повышает максим. допустимое давление в 2—5 раз.

А. Равикович

62350 П. Композиции смазочного масла. Бигл, Фанк, Хук (Lubricating oil compositions. Beegle Lindley Clair, Funk Charles E., Jr., Hook Edwin Oscar) [American Cyanamid Co.]. Пат. США, 2737492, 6.03.56

Картерные масла для двигателей внутреннего сгорания, работающих с большой нагрузкой, содержат 0,1—5,0% (предпочтительно 0,3—2,0%) ингибитора, противокоррозионной и диспергирующей, или моющей, присадки. Эти присадки получают хим. взаимодействием металл. солей О-О-диэфиров дитиофосфорной к-ты с аммиаком или аминами и имеют следующее строение:  $[(R'O)(R''O)P(S_2)]_z - Me$  (NABC)<sub>x</sub>, где R' и R'' — алкильный, арильный, аракильный, алкарильный или циклоарильный радикал, Me — металл, способный образовывать координационные комплексы с  $NH_3$ , в частности Zn, z — валентность металла, А, В, С — Н, алкильный или алкилольный радикал и x — целое число от 1 до координационного числа металла. Напр., к 66 г дигексидтитиофосфата — Zn добавляли 1,7 г  $NH_3$ . Немедленно начиналась экзотермич. р-ция. Т-ру реакционной смеси поддерживали равной 25—30°. Получалась вязкая жидкость, из которой через несколько дней выкристаллизовывалось маслорастворимое в-во. При нагревании до 40—50° оно переходило в жидкое состояние. Продукт обладал прекрасными моющими свойствами и задерживал разложение масла за счет окисления. Э. Левина

62351 П. Смазочные составы (Lubricating oil compositions) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 729367, 4.05.55

Смазочная композиция, состоящая из смазочного масла и из (а) растворимой в масле соли поливалент-

ного металла и ароматич. кислого соединения, имеющего группу-ХН, связанную с ароматич. ядром, (б) растворимой в масле соли органич. компонента, содержащего одну или более групп- $SO_3H$ , (в) растворимого в масле, свободного от металла амина и (г) растворимого в масле компонента, полученного введением атомов галоида S и P в сложный эфир жирной к-ты, содержащей  $\geq 8$  атомов С. Х — кислород, S, Se или Te. В качестве присадки (а) может быть металл. соль, двухатомного фенола, сульфид или дисульфид, металлофенолят или тиофенолят или металл. соль продукта конденсации алкилфенолальдегида; в качестве сульфоната — соль сульфокислот, полученных при сульфировании нефтяных фракций. Из аминов пригодны замещ. или незамещ. ариламины, напр. с двумя ароматич. кольцами, нафтиламины, содержащие алкиларил или аракилрадикалы, фенантрин, антрил и др., диаминодиарилалканы, алкилированные диариламины. Присадка (г) может быть приготовлена галоидированием и затем обработкой сульфидом фосфора или сульфогалоидированными сложными эфирами (напр., глицеринстеарат, олеат или пальмитат, изопропилстеарат и др.), сорбинат моно- или триолеат пентаэритрол-моноолеат или природные жиры и масла; олеомаргарин, лаволин, касторовое масло и др. Приводятся примеры 4 типов присадок. Смазочное масло может быть углеводородным или синтетич. Масла могут смешиваться с жирными маслами такими, как касторовое или олеомаргарин из свиного сала. Могут также добавляться небольшие кол-ва присадок вязкостных, антикоррозионных и защищающих от износа.

Г. Марголина

62352 П. Минеральное смазочное масло. Ландис, Норрис, Уайт (Mineralschmieröl. Landis Philip Sherwood, Norris Henry David, White Ralph Victor) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. ФРГ 961915, 11.04.57

Предлагается минер. смазочное масло, в частности турбинное, с вязкостью 350—600 секунд Сейболта при 38°, содержащее 0,05—2 вес. % антиокислителя, 0,01—10 вес. % присадки против ржавления (ПР) (полученной взаимодействием олеиновой к-ты (I) с триэтилен-тетрамином (II) в мол. соотношении от 3:1 до 1:1 с последующей обработкой полученного продукта алкенилэтарным ангидридом при мол. соотношении от 1:1 до 3:1, при этом мол. соотношение II к двум другим компонентам не должно быть больше, чем 1:4 и 5—25% деэмульгатора, считая на ПР. В качестве антиокислителя масло может содержать 0,25 вес. % 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола и 0,1 вес. % фенил-а-нафтиламина, в качестве ПР — 0,1% продукта взаимодействия I и II в мол. соотношении 1,3:1 с последующей обработкой его триизобутиленантарным ангидридом (III) (мол. соотношение 2,3:1) и в качестве деэмульгатора 0,02 вес. % нефтяных сульфокислот или сульфонат Na или Zn и 0,05 вес. % нефтяного сульфоната  $NH_4$ . Пример получения ПР: 2 моля (564 г) I и 1,5 моля (219 г) II нагреваются при перемешивании до 140°. К реакционной смеси добавляется 30 мл бензола. Р-ция продолжается в течение 10 час. Р-тель отгоняется при 145° и давл. 20 мм рт. ст. Промежуточный продукт имеет число нейтр-ции (ЧН) 5,5 и средний мол. в. ~484. Примерно 0,466 моля (225,7 г) промежуточного продукта, 1,074 моля (285,7 г) III и 500 г минер. масла под давл. 50 мм рт. ст. при перемешивании нагревается в течение 3 час. Полученный продукт имеет ЧН — 53,7 и содержит 50 вес. % активной ПР. Приводятся 49 примеров по составу масел с различными присадками с характеристикой их деэмульгирующих свойств. Б. Энглин

62353 П. Усовершенствованные смазочные композиции. Сньюре, Тирсьо (Perfectionnements aux

compositions lubrifiantes. Signouret J.-B., Tirtiaux R. [Esso Standard (Soc. An. Française)]. Франц. пат. 1137043, 22.05.57

Композиция состоит из смазочного масла (синтетич., растительного, животного или минер.) и 0,5–30 вес. % присадки, представляющей смесь компонента А (КА) в кол-ве (вес. % на присадку) 40–95 (70–90) и компонента Б1 (КБ1) или компонента Б2 (КБ2) в кол-ве 5–60 (10–30). Для получения КА присоединяют окись алкилена (ОА), имеющую преимущественно 2–6 атомов С, к кислороду продукта р-ции Р-сульфида с углеводородом. Для получения КБ1 присоединяют один или несколько молей (преимущественно 1–6) ОА к молю спирта, имеющему 3–20 (9–18) атомов С, продукт присоединения затем этерифицируют непредельной органич. к-той (НОК) или ее производной (агидридом, хлорангидридом и т. п.) и полученный эфир полимеризуют один или сополимеризуют с одним или несколькими другими органич. полимеризующимися соединениями. Для получения КБ2 частично этерифицируют НОК или ее производное при помощи алифатич. спирта, имеющего 3–20 (9–18) атомов С, все или часть свободных Н полученного эфира конденсируют с ОА и полученный окисалкиленированный эфир полимеризуют один или сополимеризуют с одним или несколькими органич. полимеризующимися соединениями. Пример. Для получения КА обрабатывают полиизобутилен с мол. в 1200 15%  $P_2S_5$  при 220° в течение 8 час. при продувании  $N_2$ ; продукт р-ции обрабатывают 3% активированной земли при 130–140° и затем конденсируют с 8% окиси этилена при 140–150° в течение 4 час. Для получения КБ2 1 моль малеинового ангидрида этерифицируют 1 молем спирта  $C_8$  оксосинтеза, полученный кислый эфир конденсируют с 2,5 моля окиси этилена и сополимеризуют смесь (в г): полученного окисалкиленованного эфира 8, диэфира малеиновой к-ты и спирта  $C_8$  37, диэфира малеиновой к-ты и спирта  $C_{17}$  оксосинтеза 37, винилацетата 18, в присутствии 2 перекиси бензоила. При испытании на двигателе по методу CRCFL2 парафиновое масло SAE 30, содержавшее 2% КА и 0,5% КБ2, дало значительно большую чистоту деталей, чем чистое и содержащее только КА или КБ2. А. Равикович

62354 П. Получение растворов полимерных материалов в минеральном масле (Preparation of mineral oil solutions of polymeric materials) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 728220, 13.04.55

Для приготовления р-ров полимерных олефиновых материалов в минер. масле (М) полимеры подвергают измельчению в присутствии достаточного кол-ва М для получения концентрата, представляющего собой гомог. жидкость, но с меньшим кол-вом М, чем это требуется для конечного р-ра; концентрат потом смешивается с остальным кол-вом М до требуемого разбавления. Готовый р-р может добавляться к М в качестве загустителя или вязкостной присадки. Предпочтительно применяются полимеры: полибутаны, полиэтилены, сополимеры  $n$ -олефинов, диолефины (бутилкаучук), акрилополимеры и алкилакриловые к-ты и полимеры и сополимеры одного или более ненасыщ. сложных эфиров (винилацетат). Величина молекулы полимера может частично уменьшаться, когда он подвергается измельчению перед введением в М. В примере бутилкаучук измельчается при 160–190° в течение 90 мин. в присутствии 0,5% меркаптобензотиазола в спец. мельнице. Для растворения измельченного полимера в мельницу вводят М до образования гомог. жидкости, которую выгружают в смеситель, где она смешивается с остальным кол-вом М. Г. Марголина

32355 П. Применение комплексных соединений карбонила железа и циклопентадиена в топливных и смазочных композициях (Complex compounds of

iron carbonyl and a cyclopentadiene and their use in fuels and lubricating compositions) [Shell Refining & Marketing Co., Ltd.]. Англ. пат. 737124, 21.09.55

К углеводородным топливам и маслам для улучшения их свойства добавляют в небольших кол-вах комплексные соединения (КС) карбонила Fe и замещ. или незамещ. циклопентадиена с общей ф-лой  $Fe_2(CO)_xR_y$ , где R — циклопентадиеновый радикал. При добавке КС состава  $Fe_2C_{13}H_{10}O_3$  к бензину в кол-ве 1,1 г/л октановое число повысилось с 89,1 до 92,1. Добавка КС не исключает введения в топлива и масла других присадок. Е. Калайтан

62356 П. Добавка к минеральным смазочным маслам. Фальтингс (Zusatzstoff zu Mineralschmierölen. Faltings Karl) [Riedel-de Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 1011110, 12.12.57

В качестве указанной добавки предложено применять алкилированный в бензольном ядре (преимущественно, метилированный) дибензилдисульфид, напр., три- или тетраметилдибензилсульфид. Одновременно к маслу могут быть добавлены не содержащие галоида и нитрогруппы присадки для работы при высоких давлениях и ингибиторы коррозии. Н. Кельден

62357 П. Стабилизированные органические S-содержащие соединения. Питерс (Stabilized organic sulfur-containing compounds. Peters Theodore J., Jr) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2767163, 16.10.56

Метод улучшения запаха присадок к смазочным маслам, содержащих Р и S, состоит в контактировании их со смесью безводн. NO и NO<sub>2</sub> (I) при 10–121° в течение от 5 мин. до 1 часа с целью уменьшения выделения H<sub>2</sub>S. Пропускают 3–100 мл I в 1 час на 3,8 г продукта. Пример. В присадку, полученную обработкой Ва-соли трет-октилфенолсульфида 4 вес. % P.S., при перемешивании пропускают при 50° с различной скоростью I. Время контактирования 3–11 мин. Для удаления I продувают воздухом (100 объемов на 1 объем обработанного материала), нагревают до 100° и фильтруют через диатомовую землю. Лучшие результаты получены при обработке 10–20 мл I. М. Руденко

62358 П. Металлсодержащие органические комплексы и способы их изготовления. Ассефф, Мастин, Роде (Metal complexes and methods of making same. Asseff Peter A., Mastin Thomas W., Rhodes Alan) [The Lubrizol Corp.]. Пат. США 2777874, 15.01.57

Указанные комплексы (К) можно применять как присадки к смазочным маслам. Для приготовления К, ≥ 50% массы которого находится при 50° в жидком состоянии, смешивают 3 компонента: маслорастворимое производное органич. к-ты (ПОК); органич. соединение металла (ОСМ), полученное из не содержащего металла органич. соединения (ОС), имеющего константу ионизации в воде не менее  $\sim 1 \cdot 10^{-10}$  при  $\sim 25^\circ$ , растворимость в воде при 50°  $\geq 0,0005\%$  и pH насыщенного при  $\sim 25^\circ$  водн. р-ра  $\leq 7$ , и воду в кол-ве  $\geq 0,1$  моля на 1 моль ОСМ. Как 1-й компонент можно брать одно или несколько разных ПОК, как 2-й — одно или несколько разных ОСМ; эквивалентное отношение в смеси ПОК : ОСМ от 1 : 10 до 10 : 1. Смесь выдерживают достаточное время при т-ре, необходимой для удаления всей воды — свободной и гидратной, после чего смесь обрабатывают кислым в-вом, константа ионизации которого выше, чем у ОС. Кислое в-во берут в кол-ве, достаточном для освобождения значительной части ОС из ОСМ. Пример (в г). К 3408 полиизобутилена с мол. в.  $\sim 750$  добавили при 210° и перемешивали в течение 1,75 часа смесь 672 P.S. и 84 S, полученную смесь перемешивали еще 1,5 часа при 210°, затем разбавили 2600 маловязкого минер. масла



(МВМ) и продули паром 5 час. при 210—215°, отфильтрованный продукт р-ции имел кислотное число 68, S 0,9%, P 2,14%. 820 (1 экв) этого продукта, 56; Ca(OH)<sub>2</sub> и 200 воды нагревали 2 часа с обратным холодильником, затем отогнали воду при 150° и профильтровали, получили Са-соль органич. к-ты Р (I). К фенولاتу Са, полученному 2-часовым нагреванием с обратным холодильником смеси (в г) из 458 фенола, 90 Са(OH)<sub>2</sub> и 488 воды, добавили 333 I и 525 45%-ного масляного р-ра маслорастворимого нефтяного сульфата Са сульфатная зола 6,5%). Смесь нагревали 2 часа с обратным холодильником при 100—110°, продули CO<sub>2</sub> при 150° в течение 1 часа и отогнали фенол под вакуумом при 200°. Остаток разбавили 300 МВМ и профильтровали. Получили масляный р-р К в виде коричневой жидкости, имевшей содержащий (в %) S 1,16, P 0,50, Са 4,18, сульфатной золы 1,42, щелочное число 16,2, отношение металла в К к металлу в ПОК 2,57.

А. Равикович

62359 П. Присадка к смазочным материалам. Берингер, Ботке (Zusatz zu Schmiermitteln. Berlinger Albert, Bottke Ernst). Пат. ФРГ 961914, 11.04.57

Предлагается применение твердых тел с величиной частиц от 1 до 20 мк и твердостью 4, состоящие из металлов группы Fe и (или) Si и их соединений, в качестве присадки к смазочным материалам (I) в кол-ве от 0,1 до 5%. В качестве I могут быть использованы осерненные минер. и (или) жировые масла в смеси с жирами. Целесообразно добавлять известные присадки антикоррозионные и для очистки поверхности, как напр. Cd, Sn или индий, а также графит. Состав I на основе осерненных продуктов (вес.%): жирового масла 33,595, сала 2, минер. масла 25, Cd 0,005, Fe 2, Sn 0,1, графита 2, S 35, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> 0,3. Состав I без осерненных продуктов: 95 ч. минер. масла, 4,5 ч. горного воска, 0,3 ч. Fe, 0,2 ч. Sn.

Б. Энглин

62360 П. Компаунды, содержащие фтор (Electrical joint compounds) [Aluminum Co. of America] Англ. пат. 719305, 1.12.54

Компаунды получают в результате растворения или р-ции между HF и алифатич., ароматич. и гетероциклическими аминами или их продуктами замещения, напр., 2-олеил-4-метил-4-оксиметил-2-оксазолином, 2-этилгексиламином и др. Компаунды используются в чистом виде или в смеси с маслами, смазками и нефтяными р-рителями для понижения электрич. сопротивления механич. соединений между проводниками.

Р. Липштейн

62361 П. Sn-соли эфирфосфорных кислот (Useful ester-salts of phosphoric acid) [Imperial Chemical Industries, Ltd.] Англ. пат. 731386, 8.06.55

Оловянные соли эфирфосфорных к-т общей ф-лы Sn[OP(O)(OR<sup>1</sup>)O(R<sup>2</sup>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], где R<sup>1</sup> — алкил, имеющий ≥12 атомов С, а R<sup>2</sup> — алкил, применяются как присадки к органич. р-рителям для суспендирования пигментов, к смазочным маслам для высоких давлений, как ингибиторы коррозии и пр.

А. Равикович

62362 П. Синтетические смазочные материалы. Котл, Нот, Янг (Synthetic lubricants. Cottle Delmer L., Knoth Frederick, Jr., Young David W.) [Esso Research and Engng Co.] Пат. США 2758975, 14.08.56

Предложена композиция синтетич. смазочного материала. Большая часть ее состоит из смеси органич. карбонатов ф-лы RO — CO — OR<sup>1</sup>, где R и R<sup>1</sup> — алкильные группы с разветвленными цепями, производные спиртов C<sub>10</sub> — C<sub>20</sub> (C<sub>13</sub> — C<sub>16</sub>) и небольшого кол-ва трикрезилфосфата. Т-ра заст. смеси — 29°, т. всп. 149°. Применяемые спирты обычно представляют собой смесь изомеров насыщ. алифатич. первичных спиртов

с разветвленными цепями. Наилучшие результаты получаются при применении спиртов, полученных Оксо-процессом. Через полученный таким образом спирт C<sub>13</sub>, нагретый до 140°, пропускали фосген до прекращения выделения HCl. Полученный продукт промывали р-рами HCl и NaOH и перегоняли. Фракцию, отобранную при 7 мм давления в интервале т-р 170—182°, использовали для составления смазки. Хорошего качества консистентную смазку получали, добавляя 20% комплексного Li-мыла, рецептура приготовления которого приводится.

М. Пасманик

62363 П. Синтетические смазочные масла. Фисли, Гарвуд, Саханен, Сигер (Synthetic lubricants. Feasley Charles F., Garwood William E., Sachanen Alexander N., Seger Francis M.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.] Пат. США 2743275, 24.04.56

Масло с относительно высоким уд. весом, высоким индексом вязкости и низкой т-рой застывания выделяют из продукта, получаемого конденсацией при 80—140° в течение 5—10 час. (молей) нормального α-моноолефина с 8—18 атомами С, 0,01—5 перекиси трет-бутила или перекиси бензоила и 1—6 пиридина или α-пиколина. Пример: (г) 520 n-децена-1, 237 пиридина и 72 перекиси бензоила нагревали 9 час. при 87°. Из продукта р-ции были отогнаны низкомолекулярные соединения (содержащийся в них олефин пригоден для рециркуляции) и остаток — масло промыв пелючью. Масло: выход 128, вязкость 7,98 сст при 99°, индекс вязкости 112, т. заст. <—34°, уд. в. 0,9129, бромное число 15,5, кислотное число 1,7.

А. Равикович

62364 П. Испытание горючих материалов методом сожжения. Попкин (Combustion test. Popkin Alexander H.) [Esso Research and Engineering Co.] Пат. США 2761766, 4.09.56

Усовершенствован метод испытания способности жидких топлив, смазочных масел и присадок к ним к образованию отложений в камере двигателей внутреннего сгорания. Навеску горючего материала (5 г) сжигают с помощью водородного пламени, получаемого при горении смеси H<sub>2</sub> и воздуха для распыления, в открытом сосуде с гладкой внутренней поверхностью до получения на ней сухого остатка. Осторожным механич. трением удаляют с поверхности сосуда все легко отстающие отложения и определяют вес оставшихся плотно приставших к поверхности сосуда отложений.

Г. Марголина

См. также: Св-ва нефти и газа 60210. Хим. переработка нефти и газа 61828, 61830—61832. Нефтезаводское оборудование 61238. КИП 61293. Коррозия 61299, 61314, 61316, 61317, 61329. Техника безопасности на нефтеперерабат. з-дах 61424. Анализ природных газов 60626

## ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор А. П. Хованская

62365. О возможности применения радиоактивных изотопов в лесной промышленности. Обложка (Posibilitățile de utilizare a izotopilor radioactivi în industria lemnului. Obloja P.), Ind. lemn., 1958, 7, № 2, 57—65 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Изучено применение радиоактивных изотопов для определения толщины и веса различных древесных материалов, влажности древесины, ускорения процесса проклейки и т. д. При помощи меченых атомов проводили наблюдения за процессом движения различных в-в (воды, фунгицидов, красителей) в толще древесины, контроль однородности отделки внешней поверх-

ности материалов, проведение различных хим. анализов и определение износа изделий из древесины.

**62366. Факторы, влияющие на поглощение жидкостей древесиной.** Кумар (Factors affecting absorption of liquids by wood. Kumar V. B.), Svensk papperstidn., 1958, 61, № 8, 229—237 (англ.; рез. шведск., нем.)

Изучено влияние плотности различных пород древесины (Д) (африканской магнолии, березы, тополя, бука и сосны), мол. веса жидкости и размера проб на поглощение воды, спиртов (метилового, этилового, пропилового, бутилового, амилового и глицерина) и к-т алифатич. ряда (муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной) и пиридина. Установлено, что: 1) наибольшей поглотительной способностью обладают наименее плотные породы Д. 2) Длина образца до некоторого предела не влияет заметно на поглощение жидкости. Тонкие образцы поглощают большие кол-ва жидкости, чем толстые. 3) Полярные жидкости и жидкости, имеющие небольшой мол. вес, легче проникают в Д.

**62367. Набухание весенней и летней древесины мягких пород.** Браун (Swelling of springwood and summerwood in softwood. Browne F. L.), Forest Prod. J., 1957, 7, № 11, 416—424 (англ.)

Приведены данные о набухании в тангентальном и радиальном направлениях весенней и летней древесины (Д) дугласовой пихты и южной сосны, об истинном и кажущемся набухании этих Д, о среднем содержании влаги различных Д при различной относительной влажности и изменении их размеров. Весенняя Д и летняя Д набухают неодинаково. Летняя Д набухает в меньшей степени, чем весенняя в тангентальном направлении, но больше в радиальном. А. Закошчиков

**62368. Химия древесины эвкалипта.** Стюарт, Фридман, Макферсон (The chemistry of the wood substance of eucalyptus. Stewart C. M., Frydman Luise, Mcpherson J. A.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 9, 158 (англ.)

При обработке ядровой древесины эвкалипта метанолом при 150° в р-р переходило за 148 час. 73% лигнина. Установлено существование тесной связи in situ между лигнином и нецеллюлозными полисахаридами (главным образом глюкоуридами). Последние разделяются на неустойчивые, легко растворимые при кислотном или щел. гидролизе и устойчивые, нерастворимые при кислотном и щел. гидролизе, но легко растворимые в разб. р-рах щелочей, если перед гидролизом была произведена делигнификация. При предварительном гидролизе к-тами все неустойчивые полиурониды растворяются при делигнификации и это обстоятельство имеет значение для получения целлюлозы. Показано, что при кислотном гидролизе имеется связь между способностью полисахаридов к растворению и содержанием в них уронных к-т. В. В.

**62369. Химическая природа фенолокислоты пробкового слоя из коры Abies concolor Dindl.** Фейн, Керт (The chemical nature of the phenolic acid in the cork from white fir bark. Fahey Michael D., Kurth E. F.), Tappi, 1957, 40, № 7, 506—512 (англ.)

Фенолокислота, получаемая при омылении щелочью пробкового слоя коры пихты, по своей химич. природе аналогична фенолокислотам, выделенным из коры деревьев других хвойных пород. При метилировании диметилсульфатом в щел. р-ре были получены растворимая и нерастворимая в щелочи фракции. Обе они содержали метоксильные, карбоксильные и гидроксильные (фенольные и спирт.) группы. В продуктах сплавления со щелочью идентифицированы флороглюцин, пирокатехин и протокатеховая к-та; при окисле-

нии нитробензолом найдены: ванилин, 5-формилиниловая к-та, 5-карбоксиванилин, параоксibenзойный альдегид, протокатеховый альдегид; при окислении CuO: ванилиновая к-та, параоксibenзойная к-та, ванилилмуравьиная к-та, 5-карбоксиванилин, ванилин, параоксibenзальдегид.

**62370. Кора Дугласовой пихты как источник кверцетина.** Грегори, Бринк, Дауд, Райан (Douglas — fir bark as a source of quercetin. Gregory A. S., Brink D. L., Dowd L. E., Ryan A. S.), Forest Prod. J., 1957, 7, № 4, 135—140 (англ.)

Разработан дешевый процесс окисления кислородом воздуха дигидрокверцетина (I), содержащегося в водн. экстракте из коры Дугласовой пихты, в кверцетин (II), который менее растворим в воде (0,1% при 100°, >0,02% при 25°) и выделяется легче, чем I. Выход I равен 65—80%. Конц-ия водн. экстракта должна быть ~ 3%, pH его доводят до 6—6,5 путем добавления NaOH, NH<sub>4</sub>OH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> по отдельности или в смеси. I с 70%-ным выходом получают при 95° и при расходе 0,2 объема O<sub>2</sub> на объем 3%-ного экстракта за 0,5—3 часа, а при 63° и расходе 0,05 объема O<sub>2</sub> за 24 часа. Взабалтывание способствует завершению р-ции. Для контроля за ходом р-ции пользуются методом определения I, основанным на УФ-поглощении, или весовым бисульфитным методом. Обсужден возможный механизм р-ции.

**62371. Выделение и фракционирование гемицеллюлоз древесины Pinus pinaster Soland. subsp. maritima Fieschi et Gaussen.** Рудье (Extraction et fractionnement des hémicelluloses du bois de pin maritime des Landes (Pinus Pinaster Soland. subsp. maritima, Fieschi et Gaussen). Roudier A.), Chimie et industrie, 1958, 79, № 2, 173—178 (франц.; рез. англ., исп.)

Для выделения фракций гемицеллюлоз хлоритную холоцеллюлозу обрабатывали в атмосфере азота р-рами NaOH возрастающей конц-ии (0,5, 1,0; 2,0; 12%). Хроматографич. анализ показал, что первые фракции состоят в основном из смеси в-в, богатых арабинозой и глюкуроновой к-той (глюкурономометилглюкуроноарабосилановый комплекс, названный автором «силаван»); последние фракции состоят главным образом из гексозанов (маннаны и глюканы). Наряду с указанными в-вами древесина *P. pinaster* содержит небольшое кол-во других полиоз (галактан, арабан). Рекомендуется метод метилирования для более точного изучения состава гемицеллюлоз. Имеющиеся данные указывают на аналогично «силаван» древесины *P. pinaster* с таковыми соломы хлебных злаков.

**62372. Приготовление ванилина из древесных опилок.** Дин Дэ-шэн, Ху Цинь-юй, Хуасюэ шице, 1957, 12, № 4, 201—202, 203 (кит.)

**62373. О составе смолистых продуктов, полученных при термическом разложении ксилана.** Сергеева В. Н., Гроскауфманис К. Р., Эрнштейн П. П., Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, 1957, 12, 283—284

Проведено фракционирование на колонке высотой 250 мм и диам. 4 мм (наполненной металлич. спиральками) нейтр. в-в, кислой и фенольной частей смолы, полученной при термич. разложении ксилана в токе водорода. Каждую из полученных фракций вновь фракционировали путем хроматографич. адсорбции. Для 5 фракций нейтр. части, 8 фракций кислой и 10 фенольной частей получены кривые УФ-спектров поглощения. На основе полученных данных установлено наличие в смоле одноатомных фенолов и ароматич. углеводов как с насыщ., так и с ненасыщ. боковыми цепями; ароматич. карбоновых к-т смола не содержит.

Из резюме авторов



62374. Освоение вертикальной непрерывнодействующей реторты на Амзинском лесохимическом заводе. Корякин В. М., Репин А. С., Хлызов А. Н., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 4, 4—7. Рассматривается технологич. схема непрерывнодействующей реторты и особенности ее эксплуатации.

В. Высотская  
62375. Условия выгодности применения увлекательной для укрепления слабых водных растворов уксусной кислоты. Козлов В. Н., Изв. высш. учебн. заведений, Лесн. ж., 1958, № 1, 139—144

Установлено, что с увеличением относительного молекулярного коэф. распределения уксусной к-ты (I) между азеотропным р-рителем и водой уменьшается конц-ия I в дистилляте. При ректификации слабых водн. р-ров I в присутствии азеотропных р-рителей расход пара тем меньше, чем больше относительный молекулярный коэф. распределения I между азеотропным р-рителем и водой. Из резюме автора

62376. Распределение уксусной кислоты между двумя сосуществующими фазами — неводной и водной. Козлов В. Н., Смоленский Б. И., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 3, 508—512

Дан вывод закона распределения общих конц-ий растворенного в-ва между двумя сосуществующими фазами (неводн. и водн.) для случая, когда константа диссоциации растворенного в-ва в водн. фазе равна нулю. Приведенные данные необходимы для расчета процессов экстракции и перегонки слабой уксусной к-ты и ее гомологов в присутствии азеотропных добавок. А. Х.

62377. Древесный уголь и его применение в промышленности. Кисмото, Мокудзай корё, Wood Ind., 1956, 11, № 2, 10—14 (японск.)

Обзор. Библ. 20 назв.

62378. Светильный газ из древесины. Славянский А. К., Катаев А. И., Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. ж., 1958, № 1, 133—138

Двухстадийный пиролиз древесины дает больший выход к-ты и смолы и более калорийный газ, чем одностадийный. При проведении пиролиза по двухстадийной схеме (предпиролиз и высокотемпературное коксование) получаются одновременно светильный газ и ценные жидкие продукты. При выходе газа в кол-ве 28% от веса абсолютно сухой березовой древесины и его калорийности 4200 кал/м<sup>3</sup> получается в лаб. условиях 25% смолы и 8% уксусной к-ты. Оптимальной т-рой для одновременного получения светильного газа, наилучшего выхода смолы и к-ты является 800°.

Из резюме авторов

62379. Изменчивость свойств и состава скипидаров, полученных из индивидуальных деревьев хвойных пород, произрастающих в пределах СССР. Бардышев И. И., Сб. научн. работ Белорусск. лесотехн. ин-та, 1958, вып. 9, 105—114

Исследованы физ. свойства и состав скипидаров из живицы (Ж) индивидуальных деревьев *Pinus silvestris*, *Pinus Pallasiana* Lamb., *Pinus austriaca* Höss *Picea excelsa* Lk и средних проб с деревьев, произрастающих на отдельных участках. Показано, что кол-ва, а иногда и качеств. состав скипидаров, полученных из Ж индивидуальных деревьев, неодинаков. Сделан вывод, что изменчивость свойств и состава скипидаров, полученных из Ж индивидуальных деревьев, носит, по-видимому, общий характер. А. Х.

62380. Выделение чистой декстропимаровой кислоты из живицы *P. silvestris*. Бардышев И. И., Соколов А. Г., Черняева О. И., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 4, 609—613

Предложен метод выделения декстропимаровой к-ты (I) из живицы *P. silvestris* путем ее растворения в бензине т-ры кипения до 100°, перекристаллизации из

ацетона, последующего получения натриевых солей I, перекристаллизации их из горячей воды, разложения 0,5 н. HCl в присутствии серного эфира, перекристаллизации из спирта, получения декстропимарата борниламидина, перекристаллизации его из спирта, разложения 0,5 н. HCl, с последующей перекристаллизацией, выделенной I из спирта. Полученная I имеет т. пл. 219° (в запаянном капилляре без поправки) и  $[\alpha]_D^{25} + 82,5^\circ$  (1%-ный р-р в 99,2%-ном этиловом сп.).

А. Хованская

62381. Сравнение талловой и экстракционной канифоли на основании изучения ультрафиолетового поглощения. Крунстад (A comparison between tall oil rosin and wood rosin based on studies of ultraviolet absorption. Krohnstad Willy), Norsk skogind., 1957, 11, № 5, 186—188 (англ.; рез. норв.)

Три изомерные к-ты: абиетиновая (I), левопимаровая и необабиетиновая (II), которые входят в состав канифоли (K), имеют сопряженные двойные связи и дают характерный максимум поглощения в УФ-области. Кривые абсорбции для этих к-т установили Гаррис и Сандерсон (Journ. Am. Chem. Soc., 1948, 334). Для определения содержания к-т в K были установлены кривые УФ-поглощения для различных образцов K. Сравнение их с кривыми для чистых к-т показало, что главным компонентом как экстракционной K, так и талловой K является I. В талловой K I смешана с пиреоабиетиновыми к-тами (III), а в экстракционной K с изомерными II. Присутствие II заметно снижает т-ру плавления K и способность ее к кристаллизации. III такого влияния не оказывают. Сравнение кривых указало на содержание ~40% II в образце экстракционной K с т. пл. 74° и ~40% III в образце талловой K с т. пл. 92°. Из талловой K и некоторых сортов экстракционной K нельзя получить клей типа Бевойда для проклейки бумаги (частично омыленный и эмульгированный), вследствие легкой кристаллизации I, образующейся в процессе получения K. В. Высотская

62382. Консервирование древесины в строительной практике. — (Timber preservation in building. —), Wood, 1957, 22, № 7, 287—290 (англ.)

Сокращенное изложение докладов на годичном собрании Британской ассоциации по консервированию древесины в Кембридже: Мнение архитекторов о значении консервирования пиломатериалов. Бёрд (Bird Eric L.); Обработка на месте деревянных построек с целью их предохранения от разрушения насекомыми и грибками. Ричардсон (Richardson S. A.); Совместимость древесных антисептиков и клеев. Буне. Н. Р.

62383. Глубокая пропитка труднопропитывающихся хвойных пород. Илле (Tiefimprägnierung von schwer tränkbaeren Nadelhölzern. Ille Rudolf), Holzindustrie, 1957, 10, № 3, 93—94 (нем.)

62384. Опыты защитной пропитки деревянных мачт. Сообщение 4. Хранение обработанных по способу Бушери мачт линий передач и содержание в них CuSO<sub>4</sub>. Вельхли (Versuche über die Imprägnierung von Holzmasten. 4. Mitt. Lagerung und Kupfersulfatgehalte bei boucherisierten Leitungstangen. Wälchli O.), Bull. Schweiz. elektrotechn. Vereins, 1957, 48, № 7, 291—293 (нем.; рез. франц.)

Обработанные CuSO<sub>4</sub> по способу Бушери телефонные мачты длиной 7 м хранили 48 недель в различных условиях. При хранении на открытом воздухе в горизонтальном положении с поворачиванием на 60° 1 раз в 1—2 недели потери CuSO<sub>4</sub> составили 58% снизу и 66% сверху; в тех же условиях, но без поворачивания, потери CuSO<sub>4</sub> 40% сверху и 71% снизу. При хранении под кровлей потеря составляла соответственно 12 и 40%. Сообщение 3 см. РЖХим, 1958, 44685.

Ю. Вендельштейн

62385. Применение составов из неорганических солей для консервирования древесины. Жаккио (L'utilisation des composés minéraux pour la préservation du bois. Etat actuel de la question. J. acquiot C.), Rev. bois, 1958, 13, № 2, 27—29 (франц.)

Описаны фунгицидные свойства (по отношению к различным видам грибов) мышьяковой, мышьяковистой и борной к-т и их солей, NaF, ZnCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, метаарсенита Zn, щел. бихроматов, фторсиликатов, смесей из 2, 3 и 4 указанных в-в, а также смесей их с органич. фунгицидами. Дана практич. оценка этих смесей при консервировании древесины.

Ю. Вендельштейн

62386. Получение и лабораторное исследование масел для пропитки шпал в ФРГ. Пытляк (Wytwarzanie i laboratoryjne badania olejów impregnacyjnych w NRF. Pytlak Sylwiusz), Przegl. kolejowy drog., 1958, 10, № 1, 16—18 (польск.)

Креозотовое масло, применяемое для пропитки ж.-д. шпал, является смесью фракции тяжелых масел (с т. кип. 200—300°) и отходов других фракций, получаемых из каменноугольной смолы при коксовании каменного угля. Антикоррозийные или противогнилостные свойства консервирующих средств определяются кол-вом в-ва в кг, поглощенного 1 м<sup>3</sup> древесины, достаточным для предохранения древесины в течение определенно промежутка времени. Спец. ин-том (West-Europäisches Institut für Holzimpägnierung) разработана методика лабор. исследований креозотового масла.

Е. Гурвич

62387. Новое связующее для антисептических составов. Лившиц В. Я., Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1958, № 3, 11

Приведены результаты испытания отстойной смолы, получаемой при газификации древесины, в антисептич. составах для покрытия строительных материалов, а также в качестве гидроизоляционных покрытий. Отстойная газогенераторная смола содержит 15—40% фенолов и с успехом может применяться в качестве связующего для антисептич. паст, взамен дефицитных экстрактов сульфитных щелоков, также как гидроизоляционное покрытие.

А. Хованская

62388. Предохранение древесины от огня. Помянковский (Przeciwożniowe zabezpieczenie drewna. Pomianowski Miron), Gospod. mater., 1957, 9, № 18, 648—649 (польск.)

Огнезащитные неорганич. в-ва (растворимое стекло, фосфорноаммонийные соли) и органические, напр. мочевиноформальдегидные смолы, вводят в древесину путем пропитки или поверхностного нанесения. Описан принцип действия огнезащитных средств и отмечены их недостатки.

Е. Гурвич

62389. Дополнения к методике количественного определения фтора в древесине. Бергхофф (Beiträge zur Verfahrenstechnik einer quantitativen Bestimmung von Fluor im Holz. Berghoff Werner), Holzforschung, 1957, 11, № 3, 80—85 (нем.; рез. англ.)

Описаны изменения метода Штрахе для колич. определения содержания F в древесине (Д) (РЖХим, 1954, 45112). Если F находится в Д в виде водорастворимых соединений, выщелачивают Д водой в течение 7 дней и титруют водн. вытяжку Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. В тех случаях, если обработка Д HClO<sub>4</sub> или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> обязательна, ускоряют последующую отгонку за счет введения вакуума, а затем титруют дистиллят Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Приведены подробные прописи анализа.

В. Высотская

62390. Гетерогенный гидролиз хлопковой и сульфитной целлюлозы. Линдерот (The heterogeneous hydrolysis of cotton and sulphite cellulose. Linderoth Jan), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 2, 37—43 (англ.)

Для изучения строения целлюлозы (Ц) образцы очищ. хлопковой и сульфитной Ц, а также образцы регенерированной Ц из куприэтлендиамна гидролизуют к-той. Определена степень полимеризации (СП) и кристаллич. часть молекулы Ц исследуемых образцов при различном времени гидролиза. Установлено, что: 1) СП при гетерогенном кислотном гидролизе Ц зависит от ее физич. структуры (соотношения кристаллич. и аморфной части в цепи молекулы); 2) аморфная часть молекулы Ц, регенерированной из медных р-ров и высушенной из бензола, не сорбирует влагу; 3) гидролиз как природной, так и регенерированной Ц, приводит к истинной кристаллизации, содержание кристаллич. части в первой достигает 2%, а в последней 15%.

М. Шпунтова

62391. Изучение водорастворимых веществ, образующихся в результате процесса, разработанного Мэйсоном (W. H. Mason). Эдборг (Studies on a water-soluble material from the masonite process. Edhborg Allan. Acta polytechn. Chem. ser., 1956, 4, № 13, 87 pp., ill.) (англ.)

Указанный процесс («масонит-процесс») заключается в обработке древесины паром высокого давления с целью ее размягчения и разрыва связей между волокнами; часть в-в древесины при этом превращается в водорастворимые (ВР) («масполиозы»). Большая часть образующегося фульфурала уносится с паром. Получаемую бурю массу применяют для производства жестковолокнистых плит. ВР содержит большое кол-во углеводов, а также к-ты (НСООН, СН<sub>3</sub>СООН). Исследован состав ВР; рассмотрены возможности их использования для хим. или биохим. процессов. Проведены гидролиз ВР и гидрирование нейтрализованных продуктов гидролиза. При каталитич. гидрировании, напр., сорбита получены: эритрит, глицерин, этиленгликоль и пропиленгликоль (обнаружены хроматографией на бумаге). При одновременном гидролизе и гидрировании ВР образуются пяти- и шестиатомные спирты. Приведены методы анализа.

Э. Тукачяускас  
62392. Водорастворимые полисахариды *Picea glauca*. Адамс (Water-soluble polysaccharides from white spruce. Adams G. A.), Tappi, 1957, 40, № 9, 724—725 (англ.)

При водной экстракции древесины *Picea glauca* Moench, Voss получено 0,24% растворимых в воде полисахаридов. При гидролизе их образуются сахара — галактоза, манноза, арабиноза, ксилоза, рамноза, глюкуроновая к-та. Опыты электрофореза указали на наличие в этой смеси двух полисахаридов 1 и 2. Разделить их осаждением спиртом не удалось, они были разделены в виде комплексных соединений с р-ром Фелинга. Полисахарид 1 образует нерастворимый медный комплекс, получается с выходом ~33% от исходного полисахарида, уд. вращения  $[\alpha]_D^{25} = +12^\circ$ , при гидролизе его образуются манноза, галактоза и глюкоза (3,7:1,0:1,0); степень полимеризации 113—117. Полисахарид 2 образует растворимое комплексное соединение с медью,  $[\alpha]_D^{25} = -7^\circ$ , он состоит из галактозы, арабинозы и ксилозы в соотношениях 26,0:4,0:1,0; степень полимеризации 102. В обоих полисахаридах содержатся небольшие кол-ва глюкуроновой к-ты. При окислении периодатом полисахарида 2 получается 0,61 моля муравьиной к-ты на 1 моля сахара, что указывает на его разветвленную структуру. Арабиноза находится в фураноидной форме, так как отщепляется при мягком кислотном гидролизе. Полисахарид 1 имеет менее разветвленную структуру.

А. Закощичев

62393. Нейтрализация гидролизатов, полученных при гидролизе древесины концентрированной серной кислотой. Путныня М. Э., Одинцов П. Н., Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1957, 12, 284



Гидролизаты, использованные для разложения апатита и содержащие после этого 11—17% сахаров, 1%  $H_2SO_4$  и 19—21%  $H_3PO_4$ , для сохранения высокой концентрации редуцирующих в-в и получения нейтрализата с возможно меньшим содержанием золы нейтрализовали сухой известью в две фазы. В первой фазе выдерживали т-ру 70°, во второй 40°. Так как повышение зольности зависит от наличия в гидролизате органич. к-т и коллоидов, рН при нейтр-ции выдерживали в пределах 6,8—7,0. Основная масса осадка при таких условиях нейтр-ции состоит из преципитата; зольность преципитата не превышает 7,0%.

Из резюме авторов

62394. Очистка и кристаллизация нейтрализатов, полученных при гидролизе целлюлозины и древесины концентрированной серной кислотой. Путьня М. Э., Одинцов П. Н., Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, 1957, 12, 284—285

Рекомендуются режимы очистки нейтрализатов, получаемых из гидролизатов, использованных для разложения апатита. Для очистки нейтрализатов из целлюлозины (ЦЛ) 1-ю очистку проводят с активированным углем или коллативитом, 2-ю на ионообменниках. Очистку нейтрализатов, получаемых из древесины, проводят так же (1-я активированным углем или коллативитом, 2-я — на ионообменниках), затем выпаривают до 30—35%-ной конц-ии сухих в-в и повторно очищают с активированным углем и ионитами. Для кристаллизации глюкозы (Г) из сиропов, получаемых при гидролизе ЦЛ, доброкачественность (Д) должна быть  $\geq 90$ —92, конц-ия 72—73%; для сиропов, получаемых при гидролизе древесины, Д сиропа 92—93, конц-ия 74—75%. Из сиропа (исходный продукт ЦЛ) получена Г с Д 97,5—99,6, из древесины с Д 97,2—98,4. Выход Г 20—22% от абсолютно сухой древесины.

Из резюме авторов

62395. Гидролиз древесины малым количеством водорода. Одинцов П. Н., Бейнарт И. И., LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1958, № 2, 71—73 (рез. лат.)

Показано, что полисахариды древесины можно гидролизовать небольшим кол-вом хлористого водорода без применения размалывающих аппаратов. Выход сахара в этих условиях 60% от абсолютно сухой древесины. При гидролизе древесины хлористым водородом р-ция протекает в несколько ступеней, как это происходит при гидролизе малыми кол-вами конц.  $H_2SO_4$ .

Из резюме авторов

62396. Гидролиз гемицеллюлоз цветочных пленок ячменя. Дудкин М. С., Шкловский И. М., Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1958, № 1, 36—42

Исследованы условия гидролиза пленок ячменя (ПЯ). Хим. состав ячменя (в %) следующий: в-в, растворимых в спирто-бензольной смеси, 2,35; легко гидролизующихся 34,81; пентозанов 23,85; целлюлозы 39,91; уроновых к-т 5,05; крахмала следы; пектиновых в-в 0,46; лигнина 12,43; белка 2,77, золы 0,75; влаги 10,35. Неизмельченные ПЯ в наибольшей степени гидролизуются при применении одноступенчатого метода гидролиза р-ром  $HCl$ . При нагревании неизмельченных ПЯ в р-ре 2%-ной  $HCl$  в течение 60 мин. при 98° получен выход 37,4% восстанавливающих сахаров. Этот же выход восстанавливающих сахаров получен при нагревании ПЯ в р-ре 2%-ной  $H_2SO_4$  в течение 120 мин. При нагревании до 480 мин. выход восстанавливающих сахаров увеличивался до 43,5%. В гидролизатах методом хроматографии обнаружены: рибноза, ксилоза, арабиноза, глюкоза, галактоза и 2 в-ва неустановленной природы. Из резюме автора

62397. Фурфурол из оливковых выжимок. Пегаро (Furfurolo da sansa. Pegoraro Mario),

Chimica e industria, 1957, 39, № 3, 178—183 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Экспериментальная часть работы показывает, что при переработке оливковых выжимок на фурфурол наиболее перспективно применение  $HCl$  и  $H_2SO_4$ . Выходы зависят от времени р-ции, т-ры процесса, кол-ва используемого пара, давления в реакционном сосуде и кол-ва к-ты для гидролиза. Применение уксусной и дубильной к-т не эффективно для получения фурфурола.

М. Нагорский

62398. Опыты гидролиза углеводов молодых торфов.

Лейбниц, Грапия (Untersuchungen über die hydrolytische Spaltung der Kohlenhydrate in jungen Toren. Leibnitz Eberhard, Hrapia Helmut), Chem. Technik, 1956, 8, № 3, 135—148 (нем.)

Верховой торф (Т) еще содержит значительное кол-во углеводов, которые могут быть использованы для сбраживания в спирт. Проведен гидролиз сухого торфа 41%-ной  $HCl$  при 20° и сырого Т (80% влаги) с разб.  $HCl$  к-той в автоклаве при 150°. Выход редуцирующих сахаров  $\sim 50\%$ , из них 40—60% пригодны для сбраживания.

Г. Стельмах

62399. Две схемы подключения дефлегматоров.

Яковлев В. Н., Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1958, № 3, 24

Приведены два варианта схемы подключения секции дефлегматоров ректификационной и метанольной колонн.

А. Х.

62400. Воздухораспределительная система типа сегнера колеса. Самохвалов Л. А., Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1958, № 3, 6—8

Получены результаты, подтверждающие теоретич. обоснование конструкции воздухораспределительной системы дрожжерастительного чана. Рекомендуется испытание сегнера колеса на модельной установке с соблюдением законов моделирования. Проверка аэратора типа полой трубы показала практич. рентабельность его, возможность эксплуатации без принудительного нагнетания воздуха. Из резюме автора

62401. Обменные свойства «лигниновых кислот».

Скрынник И. В., Сухановский С. И., Чудиков М. И., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 4, 655—657 «Лигниновые к-ты» (ЛК), натриевые соли которых хорошо растворимы в воде, получены щел. активацией гидролизного лигнина (160—180°). При исследовании обменных свойств натриевых солей ЛК показано, что они могут быть использованы для эффективного осаждения металлов из разб. р-ров их солей. Свободные ЛК также могут быть применены для осаждения металлов из р-ров. Приведенные свойства ЛК открывают перспективу применения гидролизного лигнина в пром-сти для осаждения ценных продуктов из сточных вод, из травильных р-ров и т. д. А. Х.

62402 Д. Анализ процессов сухой перегонки в ретортах с внутренним обогревом. Сурна Я. А., Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т лесхоз. проблем АН ЛатвССР, Рига, 1957

62403 П. Способ обработки древесных отходов в целях использования их вместе с связующими при изготовлении строительных материалов (Fremgangsmåte til behandling av treavfall for anvendelse sammen med hydraulisk bindemiddel til fremstilling av byggemateriale) [Spånitbolaget Torstensson & Co.] Норв. пат. 85192, 14.03.55

Древесные отходы смачивают р-ром к-ты для разрушения в-в, вредных для гидравлич. связующих, причем смачивание производят 0,2—2%-ным р-ром 92%-ной  $H_2SO_4$  (к-ты) или р-ром другой к-ты с аналогичным рН. Смоченные к-той отходы выдерживают 4—14 дней. Затем к ним добавляют известь или





растительных масел в 1956 г. (в %): соевого 46,43, хлопкового 22,83, арахисового 0,72, кукурузного 5,74, льняного 8,12, растительного стеарина 2,36, прочих отечественных и импортных масел 13,80. Соотношение отдельных видов растительных масел в произ-ве шортенингов в 1956 г. (в %): соевого масла 66,12, хлопкового 26,55, растительного стеарина 6,48, прочих масел 0,85. Уд. вес растительных масел и животных жиров в произ-ве шортенингов в 1956 г. (в %): соевого масла 41,7, свиного жира (топленого и рафинированного) 24,6, хлопкового масла 16,8, пищевого сала 6,8 и прочих жиров и масел 10,1. Потребление растительных масел в 1956 г. в произ-ве маргарина (в %): соевого 72,14 (в 1952 г. 64,0), хлопкового 26,90 (против 35,0 в 1952 г.), растительного стеарина 0,94 и прочих масел 0,02. Общее произ-во маргарина и сливочного масла выросло с 1089 тыс. т в 1947 г. до 1360 тыс. т в 1956 г.; при этом произ-во маргарина увеличилось с 338 тыс. т в 1947 г. до 590 тыс. т в 1952 г. и до 635 тыс. т в 1956 г. и, следовательно, его уд. вес возрос с 31% в 1947 г. до 46% в 1956 г. Потребление сливочного масла и маргарина на душу населения стабилизировалось с 1952 г. соответственно на уровне 3,99 и 3,67 кг.

Г. Фрид  
62410. Объективные методы определения степени прогоркания ядра грецких орехов. Седлачек (Beurteilung der Walnußkerne durch objektive Rangigkeit-Methoden. Sedláček B. A. J.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und — Forsch., 1958, 107, № 1, 28—32 (нем.)

Разработан колориметрич. способ с применением 2-тиобарбитуровой к-ты (I) для определения степени прогоркания ядра грецких орехов без предварительного извлечения из него жира. Реагент готовят растворением при нагревании 1 г I в 50 мл воды, добавлением 2 мл 3 н. HCl, охлаждением р-ра, добавлением 0,4 мл 3 н. HCl и разбавлением водой до 100 мл. Затем в 500-мл колбу помещают 10 г тонкоизмельченного ядра, 100 мл воды, 3 мл 3 н. HCl и небольшое кол-во инфузорной земли для предотвращения вспенивания и дистиллируют так, чтобы дистиллят поступал в мерный цилиндр в кол-ве 25 мл за 10 мин. К 20 мл дистиллята добавляют 1 мл  $H_3PO_4$  и 1 мл реагента с I, смесь нагревают на водяной бане (35 мин.), определяют интенсивность окраски колориметрически при 530 мμ и результат выражают через коэф. поглощения. Для оценки степени прогоркания жира, экстрагированного из ядра орехов, можно применить колориметрич. метод с дифенилкарбазидом и определение кислотного числа. Определение перекисных чисел позволяет судить о стойкости орехов при хранении. Приведена таблица предельных значений коэф. поглощения, кислотных и перекисных чисел, соответствующих 6 различным органолептич. показателям ядра грецких орехов и его масляной части.

Г. Фрид  
62411. Влияние щелочного обжаривания на выход неочищенного и нейтрального масла из хлопковых семян. Ивс, Молейсон, Кнёпфлер, Спэдара (The effects of alkali cooking on the yields of crude and neutral oil from cottonseed meats. Eaves P. H., Molaison L. J., Knoepfler N. B., Spadaro J. J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1958, 35, № 1, 33—36 (англ.)

Добавление щелочи при обжаривании хлопковых семян не улучшает качество и выход масла по сравнению с результатами, полученными при добавлении воды.

Г. Молдованская  
62412. Образование и растворение мицелл в неводных растворителях. Синглтерри (Micelle formation and solubilization in nonaqueous solvents. Singleterry Curtis R.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 8, 446—452 (англ.)

62413. Растительное масло в качестве поглотителя паров бензина. Вишнепольская Ф. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 2, 30—32

Испытания в производственных условиях поглощения паров бензина растительным (подсолнечным) маслом (РЖХим, 1954, 19209) показали, что при скорости паров бензина 0,7 м/сек растительное масло поглощает в среднем до 7,3% бензина к своему весу. Максимум насыщения достигается при циркуляции масла в течение 7 час. Масляная поглотительная система паров бензина улавливает ~ 56% при поступлении их из вакуум-насоса; при обслуживании аппаратуры со свободным выходом паров, пары бензина поглощаются полностью. Использование подсолнечного масла для поглощения паров бензина недопустимо при произ-ве пищевого масла, так как в масле происходит накопление окислительных соединений. В. Кашиников

62414. Опытные данные по бензиноемкости некоторых шротов. Белобородов В. В., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 2, 7—9

Исследована бензиноемкость некоторых шротов: хлопковой крупки одно- и двукратного форпрессования, и экспеллерного жмыха (семян различных сортов), подсолнечной крупки двукратного форпрессования и соевой крупки однократного форпрессования. Найдено, что величина бензиноемкости не зависит от размеров крупки и она тем меньше, чем большему предварительному сжатию подвергался материал. С целью снижения маслячности шрота и уменьшения тепловой нагрузки шнековых испарителей, рекомендовано прессование шрота, перед поступлением его в испаритель. В. Кашиников

62415. Характеристика марокканского оливкового масла (урожай 1956—1957 гг.). Туболь (Caractères des huiles d'olives marocaines. Récolte 1956—1957. Toubol V.), Oléagineux, 1958, 13, № 1, 229—231 (франц.)

62416. Изучение масла семян *Cymopsis psoraloides*. Мехта, Рамакришнан (Studies on guar seed oil (*Cymopsis psoraloides*). Mehta D. R., Ramakrishnan C. V.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 9, 459—461 (англ.)

Масло (М), полученное экстракцией измельченных семян петр. эфиром (40—60°) с выходом 4,2% (на сухие семена), имеет цвет по Ловибонду, 29,9 желтых, 6,1 красных и 3,1 синих,  $n_D^{25}$  1,4680,  $d_4^{25}$  0,9217, число омыления 196,80, йодное число (Вийс, 30 мин.) 88,00, число Рейхерта—Мейссля 0,7, число Поленске 0,4, свободных жирных к-т (считая на олеиновую) 0,33%, неомыляемых (Н) 3,52%. Состав жирных к-т (в %): насыщ. 16,4, олеиновой 64,0, линолевой 19,1, линоленовой 0,4. Найдено, что Н оказывают стабилизирующее действие на М и арахисовое масло. М может применяться как пищевое. Н. Любошиц

62417. Жирные кислоты масла семян спаржи. Гопкинс, Чизом (Fatty acids of asparagus seed oil. Hopkins C. Y., Chisholm Mary J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 9, 477—479 (англ.)

Масло, полученное из семян спаржи *Asparagus officinalis*, разновидность Mary Washington, экстракцией петр. эфиром с выходом 14,7% (при 10%-ной влажности семян), имеет  $n_D^{25}$  1,4750, йодное число 135,1, число омыления 185,5 кислотное число 1,9, перекисное число 3,2, неомыляемых 1,46%, выход глицерина 9,9%. Состав жирных к-т (в %): пальмитиновая 3, линолевая 57, олеиновая 27, стеариновая 2, 11-эйкозеновая 1,5, арахисовая 0,6, не идентифицировано 9. Масло может применяться как пищевое и в качестве компонента алкидных смол. Н. Любошиц

62418. Состав жирных кислот семян *Citrus aurantium* или Karna Khatta. Джингра, Гупта, Агарвал (Component fatty acids of the seed fat of

*Citrus aurantium* or Karna Khatta. Dhingra D. R., Gupta G. N., Agarwal R. P., Indian Soap J., 1957, 23, № 4, 67—71 (англ.)

Масло, полученное из очищенных семян *Citrus aurantium* (содержание (в %): влаги 5,46, шелухи 20,50) экстракцией петр. эфиром с выходом 44,86%, имеет светло-желтый цвет, приятный запах,  $n_D^{20}$  1,46486,  $d_4^{20}$  0,9236, число омыления 238,7, сапонификационный эквивалент 235,0, йодное число 86,05, кислотное число 4,36, неомыляемых 2,41%; состав жирных к-т (в %): олеиновая 7,96, линолевая 54,18, миристиновая 0,74, пальмитиновая 14,18, стеариновая 19,32, арахидовая 1,21. Масло можно применять для медицинских целей и как пищевое.

Н. Любошиц  
62419. Состав масла семян *Sterculia foetida* Linn.

Варма, Дасгупта, Натх, Аггарвал (Composition of the seed oil of *Sterculia foetida*, Linn. Varma P., Dasgupta Sharda, Nath Bhola, Aggarwal J. S.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 9, 452—454 (англ.)

Масло (М), полученное экстракцией измельченных семян петр. эфиром (40—60°), имеет  $n_D^{40}$  1,4662,  $d_4^{40}$  0,9238, кислотное число 5,7, число омыления 177,5, йодное число (Вийс) 74,0. Найдено, что М содержит (в %) к-ты: стеркулиновую ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{—CH}_2\text{—})-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ), имеет полосу поглощения при 9,92 м 71,8, линолевую 1,9, олеиновую 8,2, лауриновую 0,1, миристиновую 6,6, пальмитиновую 10,5, стеариновую 0,9. Состав глицеридов (в %): дилауриглицерид 8,9, димиристоглицерид 8,9, пальмитодистеркулин 17,4, миристордистеркулин 8,8, тристеркулин 31,4, олеодистеркулин 11,5, линолеодистеркулин 3,5, диолеостеркулин 7,0, дилинолеостеркулин 1,8, тринасыщ. 0,8.

Н. Любошиц  
62420. Малоизвестные индийские растительные масла. I. Масла с высоким содержанием олеиновой кислоты. II. Масла с высоким содержанием линолевой кислоты. Субрахманьям, Ачая (Lesser-known Indian vegetable fats. I. Oleic-rich fats. II. Linoleic-rich fats. Subrahmanya V. V. R., Achaya K. T.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 11, 657—662, 662—668 (англ.)

I. Масло (М) из семян *Sapindus trifolius* (индекс (И) семян (вес 100 шт. семян в г) 126,4, содержание (в %): влаги 8,4, М 14,5, ядер 33,0, М в ядре 45,4, влаги в ядре 6,0) имеет  $n_D^{25}$  1,4684, цвет по Ловибонду 0,3 красных (Ж), 1,6 желтых (Ж), кислотное число (КЧ) 0,9, йодное число (ИЧ) 60,4, сапонификационный эквивалент (СЭ) 300,5, неомыляемых (Н) 1,2%; состав жирных к-т (ЖК) (в вес. %): пальмитиновой (I) 5,4, стеариновой (II) 8,5, арахидовой (III) 20,7, бегеновой (IV) 2,1, олеиновой (V) 55,1, линолевой (VI) 8,2. М семян *Carica papaya* (И 1,85, содержание (в %): влаги 8,6, М 24,9, ядер 49,7, М в ядре 50,1) имеет цвет 6,5 К, 26,0 Ж, 1,5 синих,  $n_D^{25}$  1,4623, КЧ 4,0, ИЧ 68,3, СЭ 290,7, Н 0,6, состав ЖК (в %): миристиновой (VII) 0,2, I 17,2, II 3,6, гексадециленовой (VIII) 1,3, V 77,3, VI 0,4. М семян *Strychnos nux vomica* (И 115,4, содержание влаги 8,3, М 4,2) имеет КЧ 9,1, ИЧ 71,9, СЭ 330,4, Н 11,5%, состав ЖК (в %): VII 0,9, I 12,6, II 6,6, III 7,0, IV 1,7, V 62,0, VI 9,2. М сладкого миндаля (*Prunus amygdalus*) (И 83,5, содержание (в %): влаги в ядре 4,5, М 50,0) имеет цвет 0,3 К, 1,6 Ж,  $n_D^{25}$  1,4678, КЧ 1,1, ИЧ 95,6, СЭ 293,4, состав ЖК (в %): VII 0,2, I 8,9, II 4,0, V 62,5, VI 24,4. М семян *Psidium guajava* (И 1,10, содержание (в %): влаги 5,6, М 10,1) имеет цвет 2,4 К, 14,0 Ж,  $n_D^{25}$  1,4712, КЧ 3,1, ИЧ 98,7, СЭ 291,3, состав ЖК (в %): VII 1,2, I 8,9, II 4,8, V 53,9, VI 29,2, линоленовой 1,1.

II. М косточек апельсина (*Citrus sinensis*) (И 5,64, влаги (в %) 5,3, М 39,8, ядер 82,6, М в ядре 48,2) имеет цвет 1,5 К, 25,0 Ж,  $n_D^{25}$  1,4685, КЧ 4,1, ИЧ 102,1,

СЭ 287,8, Н 1,4, состав ЖК (в %): VII 0,5, I 19,0, II 8,0, III 0,8, VIII 0,8, V 32,7, VI 32,1, IX 6,1. М семян кофе, *Coffea arabica* (И 33,2, содержание (в %) влаги 8,3, М 11,8, ядер 87,8, М в ядре 13,4) имеет цвет 4,9 К, 8,0 Ж,  $n_D^{25}$  1,4790, КЧ 2,0, ИЧ 96,1, СЭ 314,0, Н 7,7, состав ЖК (в %): VII 2,0, I 28,8, II 4,5, III 1,4, IV 0,2, V 18,9, VI 44,0. М семян кофе, *Coffea robusta* (И 27,0, содержание (в %): влаги 10,5, М 10,0, ядер 83,3, М в ядре 12,0) имеет цвет 1,8 К, 5,5 Ж,  $n_D^{25}$  1,4770, КЧ 1,7, ИЧ 97,5, СЭ 309,1, Н 6,1, состав ЖК (в %): VII 2,3, I 23,3, II 6,5, III 2,5, V 17,4, VI 48,0. М семян *Tectonia grandis* (И 46,5, М 2,0%, ядер 4,2%, влаги в ядре 4,5, М в ядре 44,5) имеет цвет 26,0 К, 4,0 Ж,  $n_D^{25}$  1,4692, КЧ 1,6, ИЧ 105,8, СЭ 289,7, Н 0,8, состав ЖК (в %): VII 0,2, I 11,0, II 10,2, III 2,3, V 29,5, VI 46,4, IX 0,4.

Н. Любошиц  
62421. Влияние полиненасыщенности масел, изменяемых для горячего лужения. Кьюби, Уэра (The effect of polyunsaturation in hot-dip tinning oils. Kuby W. L., Werle E. E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 2, 83—85 (англ.)

62422. Вязкость растительных масел. Кунчинский П. Д., Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1953, вып. 17, 183—189  
См. РЖХим, 1956, 8478.

62423. Спектрофотометрическое изучение льняного масла в процессе тепловой полимеризации в атмосфере инертного газа. Минуттилли (Esame spettrofotometrico dell'olio di lino durante la standolizzazione in ambiente di gas inerte. Minutilli Federico), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1958, 35, № 1, 2—3 (итал.; рез. англ., франц., нем.)  
Линолевую к-ту нагревали при 250° в атмосфере N<sub>2</sub> и УФ-спектры снимали через 2,46 и 8 час. после начала нагревания, применяя р-р к-ты в гексане. Обнаружены полосы поглощения двух (при 250 м) и трех (при 269 м) сопряженных двойных связей. При нагревании льняного масла обнаружено усиление полосы при 250 м и ослабление полосы при 269 м. Вязкость масла несколько повышалась только после 6 час. нагревания. Сделан вывод, что при нагревании масла в атмосфере инертного газа сначала происходит изомеризация двойных связей к-т, а затем наступают полимеризация.

А. Вережанин  
62424. Идентификация растительных масел и определение фальсификации масел путем дифференциальной инфракрасной спектроскопии. Барлетт (Identification of edible oils and the detection of adulteration by differential infra-red spectroscopy. Bartlett J. C.), Nature, 1957, 180, № 4594, 1071—1072 (англ.)

Для определения фальсификации сливочного и оливкового масел предложен метод ИК-спектроскопии. Измерения были проведены на 2-лучевом спектрографе Перкин-Элмер, модель 21. Приведены спектры оливкового, хлопкового, кокосового, сафлорового, пальмоядерного и соевого масел, а также спектры различных смесей оливкового и соевого масел. В качестве эталона применено оливковое масло.

И. Вольфенгетт  
62425. Осветление жиров и масел. Цильске (Das Bleichen der Fette und Ole. Zilske Heinrich), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 2, 56—57, 58 (нем.)

Описание подготовки жиров к отбелке и режимов их осветления щелочами, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и отбелочными средствами.

Г. Фридман  
62426. Рафинация жиров кальцинированной содой на установках непрерывного действия. Левин М. С., Киргетова В. И., Вальвовская Е. А. Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 2, 32—34

На производственной установке непрерывного дей-



ствия (оборудованной смесителями и сепараторами, работающими под давлением) проведена эксперим. работа по рафинации гидратированного подсолнечного масла р-ром кальцинированной соды и смесью его с р-ром NaOH. Наилучшие результаты получены при применении р-ра NaOH, содержащего до 23% соды, при избытке соды 25% к теоретически необходимому кол-ву щелочи. При этих условиях уменьшаются потери, связанные с омылением нейтр. жира, и получаются масла с остаточной кислотностью 0,2 мг КОН и содержанием мыла 0,06%.

В. Кашников

62427. Автоматическое приготовление раствора соли заданной концентрации. Сергеев А. Г., Поляков П. В. Масл.-жир. пром-сть, 1958, № 1, 38—40. Приведено описание установки для приготовления р-ра соли заданной конц-ии при рафинации в произ-ве мыла или маргарина (0,5—20% с точностью  $\pm 0,2\%$ ). Установка состоит из солерастворителя, бака конц. р-ра и смесителя с автоматич. регулятором (АР) конц-ии р-ра соли. Действие АР основано на зависимости уд. электр. сопротивления от изменения конц-ии р-ра соли (приведена кривая зависимости). АР представляет собой электроды, являющиеся одним из сопротивлений моста переменного тока. Переменное сопротивление моста служит для установки требуемой конц-ии р-ра. Индикатором нуля моста служит микроамперметр на 150  $\mu$ A, перемещение стрелки которого открывает или перекрывает луч света от лампы к фотосопротивлению. Фотореле управляет двумя электромагнитными клапанами, через которые в смеситель поступает вода или конц. р-р соли. Приведена общая схема установки и электр. схема АР.

В. Кашников

62428. Стерины неомыляемых частей масла виноградных косточек. Ватанабэ (Watanabe Daiso), Яманаси дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Yamanashi Univ., 1957, № 8, 61—62 (японск.; рез. англ.).

Изучены стерины, находящиеся в масле косточек винограда (*Vitis vinifera* Linn). Найдено, что они являются в основном  $\Delta^5$ -стеринами с примесью небольшого кол-ва  $\Delta^7$ -стеринов.

А. Вавилова

62429. Исследования покровного сала дальневосточных китов. Никитова Н. А., Изв. Тихоокеанск. и.-и. ин-та рыбн. х-ва и океаногр., 1957, 44, 127—169.

Приведена хим. характеристика покровного коллагеново-жирового слоя («покровного сала») (Ж) усатых и зубатых китов в зависимости от его расположения на туше кита и глубины залегания Ж от эпидермиса до мышечной ткани. Установлены величины физ. и хим. показателей жиров, полученных холодным способом из разных слоев Ж указанных китов. Изучен состав азотистых в-в соединительной ткани Ж зубатых китов и определены оптимальные режимы получения из них клея и желатины.

Г. Фрид

62430. Экспресс — метод экстрагирования жира из жировой ткани. Пульская В. Мясная индустрия СССР, 1958, № 1, 9—10.

На основе литературных данных и эксперим. проверки разработан быстрый метод извлечения жира из жировой ткани. Из отобранной средней пробы жировой ткани, быстро пропущенной через мясорубку, немедленно берут навеску в 5 г и смешивают с 15 г безводн.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в конич. колбе (250—300 мл) с притертой пробкой и туда же приливают 25 мл хлороформа. Содержимое колбы энергично в течение 1 мин. взбалтывают и немедленно фильтруют; из колбы пипеткой отбирают 5 мл фильтрата на определение перекисей, кислотного (КЧ) или йодного числа (ИЧ). Другую порцию в 5 мл фильтрата отбирают во взвешенную фарфоровую чашечку для определения сухого остатка; по нему и производят

расчет перекисей (КЧ или ИЧ). Фарфоровую чашечку с фильтратом нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин., для удаления хлороформа. Затем чашечку с жиром сушат до постоянного веса в сушильном шкафу при 100—102°.

Е. Киселева

62431. Химия и биология рыбьего жира. Кауфман (Die Chemie und Biologie der Fischöle. Kaufmann H. P.), Arch. Fischereiwiss., 1957, 8, Beih. 1, 22—38 (нем.).

См. РЖХим, 1958, 30338.

62432. Жир из рыбы *Hoplostethus islandicus* II. Кауфман, Готшалк (Über die Körperöle des Fisches *Hoplostethus islandicus* II. Kaufmann H. P., Gottschalk E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 6, 411—416 (нем.).

Исследован жир (Ж) из различных частей рыбы *Hoplostethus islandicus*. Кол-во неомыляемых в-в в Ж головы, плавательного пузыря и мяса  $\sim 45\%$ , в Ж печени и икры 8—13%. С помощью хроматографии на бумаге, гидроксильных и йодных чисел (ИЧ) в составе масла найдены большие кол-ва олеилового спирта, а также незначительные кол-ва цетилового, миристилового, лаурилового и каприлового спиртов. В неомыляемой части углеводороды не обнаружены, в небольших кол-вах имеется холестерин. При помощи ИЧ установлено, что в Ж печени и икры содержится больше ненасыщ. соединений, чем в Ж головы, плавательного пузыря и мяса рыбы. Найдено (фракционированной кристаллизацией при низких т-рах), что жирные к-ты Ж печени и икры состоят на 60% из пальмитиновой к-ты, к-ты Ж плавательного пузыря и мяса состоят в основном из миристиновой и лауриновой к-т. Жидкие к-ты в основном состоят из масляной к-ты. В Ж мяса обнаружены также высшие ненасыщ. к-ты. УФ-спектры показали присутствие в Ж ничтожных кол-в к-т с сопряженными связями. После щел. изомеризации с помощью спектров найдена изолеиновая к-та. Эта рыба как пищевой продукт, несмотря на высокое содержание жиров, не имеет большого значения, так как обитает в морских глубинах, и в состав ее жира вместо глицеридов входят эфиры восков и высшие жирные спирты, по-видимому, снижающие питательность Ж. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 27472.

В. Кашников

62433. Вопросы использования свиного жира. I. Качество различных фракций свиного жира. II. Идентификация свободных аминокислот и некоторых оснований свиного жира с помощью хроматографии на бумаге. Миябэ, Кавата (Miyabe Toyoki, Kawata Yutaka) Kagawa-кинрицу нока дайгаку гакудацу хокок, Techn. Bull. Kagawa Agric., 1955, 7, № 1, 98—104 (японск.; резюме англ.).

Определены характеристики (уд. вес, т-ра плавления, кислотное число (КЧ), число омыления, йодное число (ИЧ), число Поленске) 14 образцов жира (Ж) различных частей тела свиньи. Найдено, что верхний слой спинного Ж значительно отличается от нижнего слоя. Т-ра плавления для Ж почек и брызжейки выше, чем для Ж окорока и грудки. КЧ выше у Ж брызжейки, ИЧ ниже у Ж почек, брызжейки и брюшной полости. Свободные аминокислоты и некоторые пуриновые основания (креатин и т.д.) в Ж различных частей тела определены с помощью одно- и двукратной хроматографии: 100 мг остатка экстрагируют 95%-ным этанолом при 75—80° несколько раз в течение часа, до отрицательной пробы. Найдены аминокислоты: фенилаланин (I), валин (II), тирозин (III), аланин (IV), серин (V), цистин (VI), глутаминовая (VII) и аспарагиновая (VIII) к-ты. IV, VI и VII присутствуют в Ж в больших конц-иях. В Ж спинной части III, IV, V, VI и

VII найдены в верхнем слое в большем кол-ве, чем в нижнем. Все перечисленные аминокислоты найдены в Ж внутренностей и грудки. Креатин найден в Ж всех частей тела. Из резюме авторов

**62434. Доказательство щелочной рафинации испорченного свиного жира.** Вурцигер, Линдеман (Beitrag zum Nachweis der Alkali-Raffination von verdorbenem Schweineschmalz. Wurziger J., Lindemann E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1958, 60, № 2, 99—103 (нем.)

Указано, что кол-во оксикислот (ОК) свиного жира (Ж) удовлетворительно характеризуется экстинкцией  $E$  (100%, 1 см), определяемой методом Паллауфа (дано описание). Установлено, что содержание ОК не может быть уменьшено ни щел. рафинацией, ни отбелными землями. В Ж из свежего сырья при нормальной выплавке кол-во ОК незначительно,  $E$  (100%, 1 см) < 0,40. Ж из недоброкачественного сырья, рафинированный щелочью или отбелными землями, или смесь его с нормальным имеют  $E$  (100% 1 см) > 0,40. Библ. 22 назв.

**62435. Обсуждение качества свиного жира при решении вопроса о наличии или отсутствии в нем рафинированного.** Рое (Die Qualitätsbeurteilung von Schweineschmalz im Hinblick auf den Nachweis von raffiniertem «White Grease». Roos J. B.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 2, 118—121 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При современных методах рафинации трудно отличить технич. жиры от пищевых. Имеющиеся методы ненадежны. Исследования Хардена, основанные на учете кол-ва холестерина (I) в жирах, дают возможность более уверенного заключения. Установлено, что содержание (в %) I в пищевых жирах 0,02—0,10, в «White Grease» — рафинированном американском технич. жире 0,27, нерафинированных технич. и утильных жирах 0,36—0,60. Сходные результаты получены для жира рогатого скота. Таким образом, низкое содержание I является признаком доброкачественности пищевых жиров: содержание I > 0,10—0,2% указывает на примесь рафинированного технич. жира или на недоброкачественное сырье, > 0,2% — на рафинированный утильный жир. Аналогия наблюдается также в отношении содержания неомыляемых в жире с той разницей, что содержание I является специфич. признаком, в то время как повышенное содержание неомыляемых может явиться следствием случайного загрязнения.

**62436. Спектры отражения твердых жиров.** Озимов Б. В., Валькова Н. К., Головкина М. Т., Масл.-жир. пром.-сть, 1958, № 2, 10—11

Определены и приведены кривые спектров отражения твердых жиров: свиного, говяжьего, костного, молочного, масла сливочного различных сроков хранения, маргарина сливочного и животного. Исследования приведены на спектрофотометре СФ-2М при длинах волн 400—750 мμ по свежему срезу жира, покрытому тонким стеклом. Найдено, что спектры отражения могут быть применены для характеристики качества жиров, для нормализации по цвету, для исследования изменения цвета от условий переработки и хранения жиров.

**62437. Полярографическое изучение самоокисления эфиров линолевой кислоты.** Мерсье (Sur l'étude polarographique de l'autoxydation des esters de l'acide linoléique. Mercier J., Mille), Oléagineux, 1958, 13, № 1, 165—167 (франц.)

Этиллинoléат (йодное число 180—182), содержащий соединения с сопряженными двойными связями 0,5—1%, с сопряженными тройными связями

0,1—0,2%, подвергали окислению в токе  $O_2$  при 40°, после чего определяли перекисное число и изучали полярографически. Наблюдалась полная пропорциональность между полярографич. и хим. данными. На полярограмме препарата, приготовленного перекристаллизацией и фракционированной перегонкой обнаружен изгиб у—1,3 в, связанный с присутствием ненасыщ. альдегида, образовавшегося при расщеплении гидроперекисей этиллинолеата. А. Верещатин

**62438. Противоокислительное действие добавок L-аскорбиновой кислоты к маслу какао.** Черутти (Azione antiossidante dell'acido L-ascorbico nei confronti del burro di cacao. Cerutti G.), Oléagineux, 1958, 13, № 1, 95—97 (итал., рез. франц.)

Изучали действие полиэтиленгликоля, товарного лецитина и L-аскорбиновой к-ты (I) на самоокисление масла какао при хранении в течение 18 месяцев. Показано, что I значительно превосходила другие противоокислители в конц-ии 200—400 г/т. Указано, что противоокислительное действие I основано на торможении действия фермента лецитиназы, вызывающего расщепление лецитина, содержащегося в масле какао.

**62439. Перекисные числа окисленных жиров.** Бартель (Über Angaben der Peroxydzahl autoxydierter Fette. Barthel K.), Ernährungsforschung, 1957, 2, № 5, 769—771 (нем.)

Обсуждается метод определения перекисных чисел (ПЧ) по Леа. Даны основы расчета ПЧ, приведена таблица пересчета выраженных в различных единицах значений ПЧ.

**62440. Хранение жидких пищевых жиров в таре из кислотоупорного бетона.** Козин Н. И., Ловачев Л. Н., Сб. научн. работ Моск. ин-та нар. х-за, 1957, вып. 10, 182—202

Образцы рафинированного подсолнечного масла и нерафинированных подсолнечного, хлопкового и соевого масел, а также нерафинированного китового жира хранили при 18—22° в течение 12 месяцев в негерметично закрытых сосудах из оранжевого стекла, черной жести и кислотоупорного бетона (изготовлению образцов бетона предшествовал эксперим. подбор оптимального его состава). Кроме указанных жиров, в бетонной таре хранили хлопковое и соевое масло с добавкой к ним жирных к-т в кол-ве 2%, а также смесь жирных к-т, полученную расщеплением кукурузного масла. В образцах определялись перекисные, кислотные и йодные числа, числа омыления, числа Рейхерта-Мейссля, коэф. преломления, уд. вес и динамич. вязкость. Показано, что хранение в контакте с кислотоупорным бетоном не приводит к существенным качеств. изменениям масел. Эксперим. данные представлены в таблицах. А. Войцеховская

**62441. О гидрировании жиров при низких температурах.** Тютюников Б. Н., Новицкая И. И., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 97—104

Показано, что при гидрогенизации подсолнечного и хлопкового масел, а также китового жира при 100° в присутствии 0,5—3% формиатно-никелевого катализатора, производительность катализатора (выраженная в  $H_2$ , вступившего в р-цию на поверхности 1 г металла катализатора с жиром за 1 час в среднем за время протекания гидрогенизации) в несколько десятков раз меньше, чем при 200°; она уменьшается и при увеличении кол-ва катализатора (при постоянной т-ре), но возрастает при увеличении интенсивности продувания  $H_2$ . Кол-во образования изоолеиновых к-т резко уменьшается (100° 11—12%, 200° 30—23%). Селективность гидрогенизации масел понижается. Кол-во жидких глицеридов в саломасе и время протекания гидрирования увеличивается. Твердость саломаса (выраженная работой, произведенной при выдавливании



1 мл саломаса при погружении конуса консистометра Геблера при 20°) меньше, чем у саломаса, полученного при 200°.

Н. Близняк

**62442. Влияние очистки хлопкового масла на скорость его гидрирования.** Волошин И. И., Соколовский Д. В., Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1957, вып. 1, 67—75 (рез. казах.).

Изучалось влияние очистки хлопкового масла (форпрессовое, свежее форпрессовое, экстракционное с кислотным числом 9,7; 4,95; 5,2; йодным числом 101; 103 и цветным числом 1870, 550, 3850, соответственно) на скорость его гидрирования на скелетном Ni-катализаторе. Показано, что для повышения гидрируемости масла следует проводить гидратацию, щел. нейтр-цию, которая выполняется в водн. р-ром NaOH при 40°, с последующей адсорбционной очисткой, для чего применяется лепсинская глина. Сделан вывод, что липохромы и свободные жирные к-ты не препятствуют гидрированию.

Н. Близняк

**62443. О некоторых особенностях гидрогенизации жирных кислот с помощью гидразин-гидрата.** Тютюников Б. Н., Новицкая И. И., Маслоб. жир. пром-сть, 1958, № 2, 12—13

Приведены результаты проверки возможности насыщения жирных к-т подсолнечного и оливкового масел за счет водорода гидразин-гидрата. С этой целью р-ры к-т в метилом спирте нагревали в кварцевой колбе с  $N_2H_4 \cdot H_2O$  при постоянном перемешивании в течение 2 час. при 50°. Понижение йодного числа было незначительным. Исследование продуктов р-ции с помощью ИК-спектрографа и определения твердых к-т по Твистелю показало, что изоолеиновые к-ты при этом не образуются.

Н. Близняк

**62444. Об электролитическом методе приготовления никелевого катализатора для гидрогенизации жиров.** Тютюников Б. Н., Новицкая И. И., Маслоб. жир. пром-сть, 1957, № 3, 15—17

Для увеличения каталитич. активности Ni-порошка, приготовленного электролизом р-ров  $NiSO_4$  и  $(NH_4)_2SO_4$  (1 л р-ра содержал 20 г каждой соли), вводят в состав электролитной ванны 0,5—1% контакта Петрова. Процесс ведут при плотности тока 0,1 ам/см<sup>2</sup> и т-ре 20—60°. Указано, что ввод поверхностноактивных в-в способствует увеличению уд. поверхности порошка Ni и получению кристаллов его с более деформированной решеткой.

Н. Близняк

**62445. Исследование касторового масла. II. Гидрирование касторового масла.** Сринивасан, Каматх, Кейн (Studies on castor oil. II. Hydrogenation of castor oil. Sreenivasan B., Kamath N. R., Kane J. G.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 6, 302—307 (англ.)

Проведены результаты изучения процесса гидрогенизации касторового масла (КМ), осуществляемого в разных условиях. Продукт с низким йодным числом (<10) и гидроксильным числом (35—40) получен при 220°, атмосферном давлении, в присутствии 1% Ni. Основной р-цией при гидрировании КМ в обычных условиях является дегидратация рицинолевой к-ты (I) и последующее гидрирование образующейся двойной связи. Увеличение кол-ва катализатора благоприятствует одновременному обему р-циям при 220°. Максим. превращение I в к-ты, не содержащие гидроксильных групп, происходит при 220°. Повышение т-ры и увеличение кол-ва катализатора способствуют расщеплению КМ и образованию лактонов. Гидрирование КМ в спирте при 25—30° и давл. 2,8 атм дает продукт, содержащий большое кол-во монооксистеариновой к-ты. Степень ненасыщенности гидрированного КМ определялась по методу Вайса при 15—20°. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 6383.

Г. Молдованская

**62446. О качестве пищевого саломаса, получаемого при непрерывной гидрогенизации.** Стерлин Б. Я., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 2, 15—17

Указано, что при непрерывной гидрогенизации подсолнечного масла пищевой саломас получается с более высоким йодным числом (73—74) и высоким содержанием изокилот (35—38%), по сравнению с тем, что получается при той же т-ре гидрогенизации в периодич. процессе. Приведены соображения в пользу поддержания в головном аппарате батареи автоклавы т-ры 200—210°.

Н. Близняк

**62447. Получение заменителя масла-какао.** Якубов М. К., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 1, 12—16

Дано теоретич. обоснование возможности приготовления заменителя масла-какао селективной гидрогенизацией хлопкового, арахисного масел и китового жира. Приводятся оптимальные условия проведения процесса гидрогенизации и схема автоклава со спец. барботерами. Указано, что заменитель пригоден для частичной замены масла-какао.

В. Капник

**62448. Изучение изоолеиновых кислот.** Часть III. Количественное определение изоолеиновых кислот гидрированных жиров. Суббарам, Махадеван (Studies on iso-oleic acids: part III — quantitative estimation of the iso-oleic acids of hydrogenated fats. Subbaram M. R., Mahadevan A. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C) 15, № 4, B198—B201 (англ.)

Из смеси двусосновых к-т, полученных окислением метиловых эфиров изоолеиновых к-т гидрированного жира с помощью лед.  $CH_3COOH$ , хроматографированием на силикагеле выделены к-ты: додекадикарбоновая (5,7—5,3), ундекадикарбоновая (7,4—6,9), т. пл. 109—110,5°, себадиновая (18,6—18,9%), т. пл. 133—134°, (n-бромфенацильный эф., т. пл. 145—146°), азелаиновая (56,8—57,6%), т. пл. 107—108°, (n-бромфенацильный эф., т. пл. 130—131°) и субериновая (11,5—11,2%), т. пл. 139—140°. Полученные данные позволяют судить о составе изомеров исходных изоолеиновых к-т.

Г. Молдованская

**62449. Глицеролиз кокосового, кунжутного и льняного масел. Фракционирование продуктов реакции спиртом и мочевиной.** Мехта, Шах (Glycerolysis of coconut, sesame, and linseed oils. Fractionation of the products with alcohol and urea. Mehta T. N., Shah S. N.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 12, 587—591 (англ.)

На примере кокосового (КМ), кунжутного (М) и льняного (ЛМ) масел исследовано влияние степени ненасыщенности жирных к-т (ЖК) и длины их углеводной цепи на скорость и состав продуктов глицеролиза (Г), осуществляемого при 200, 225 и 250° в присутствии катализатора CaO; изучался также процесс фракционирования технич. моноглицеридов (МГ) мочевиной и этиловым спиртом конц-ия 63 и 81%. Показано, что КМ переэтерифицируется быстрее М и ЛМ в связи с его относительно меньшим средним мол. весом. Из сравнения скорости Г для М и ЛМ следует, что при насыщ. ЖК переэтерификация протекает быстрее, чем при ненасыщ. ЖК. Во всех случаях максим. выход МГ тем больше, чем выше т-ра Г, однако для КМ разница в выходах МГ при 225 и 250° не обнаруживается. Для всех исследованных М максим. выход МГ составляет 64—66%. Извлечение 63%- и 81%-ным спиртом МГ, полученных при Г из КМ и ЛМ, показало, что глицериды скорее разделяются по степени их этерификации, чем по степени их ненасыщенности, причем максим. конц-ия МГ в экстракте составила в первом случае 62%, а во втором 81%. Фракционирование мочевиной технич. МГ, полученных при Г из М и лауриновой к-ты, показало, что диглицериды легче образуют аддукты мочевины, чем МГ, причем и в этом

случае разделение глицеридов протекает скорее по степени их этерификации, чем по степени их ненасыщенности.

Г. Фрид  
62450. Приготовление и некоторые свойства моноглицеридов из тунгового масла. Мак-Кинни, Голдблатт (Preparation and some properties of tung oil monoglycerides. McKinney R. S., Goldblatt L. A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 12, 585—587 (англ.)

Исследованы некоторые способы приготовления моноглицеридов (М) из тунгового масла (ТМ). Показано, что при нагревании сухого ТМ и обезвоженного глицерина с 5 г. пиридина (5 мин., 80°) в присутствии 2% метилата Na, последующей промывке разб. HCl-кислотой и горячим р-ром NaCl и просушке можно получить продукт, содержащий 78,2% М с 7,57% гидроксидов и 63% элестеариновой к-ты. Попытки по увеличению содержания М элестеариновой к-ты селективными р-рителями не дали положительных результатов. Указано, что М из тунгового масла (0,006%) снижает поверхностное натяжение воды с 70,4 до 34,7 дн/см, а 0,1% этих М снижает натяжение на поверхности раздела фаз хлопкового масла и воды с 20,8 до 4,8 дн/см, а натяжение на поверхности раздела ТМ и воды с 14,6 до 5,0 дн/см. Установлено, что М, как и NH<sub>4</sub>-мыла жирных к-т ТМ, являются нестойкими эмульгаторами.

Г. Фрид  
62451. Некоторые физико-химические свойства насыщенных жирных кислот. Цыковский В. К., Масл.-жир. пром-сть, 1958, № 1, 25—30

Приведены уд. вес, мол. вес, кислотные числа (расчитанные по ф-ле 56,104 · 1000/М), т-ра плавления, т-ра кипения, теплота испарения, растворимость в воде и органич. р-рителях (метилом и этиловом спир., н-бутаноле, бэл., ацетоне, лед. CH<sub>3</sub>COOH), вязкость, мол. объемы, коэф. преломления, а также константы диссоциации для насыщ. жирных к-т с четным и нечетным числом атомов С.

И. Вольфензон  
62452. О пищевой ценности жиров. Хеллер (Zur Fetternaehrung. Heller H.), Seifen — Öle — Fette — Wachse, 1957, 83, № 11, 291—292 (нем.)  
Начало см. РЖХим, 1958, 48308

62453. Достижения в области санитарно-гигиенических условий при производстве маргарина. Ортез-Перес (Avances sanitarios en la margarina. Ortiz Perez Jesus), Rev. sanidad e hig. pública, 1957, 31, № 11—12, 588—631 (исп.)  
Обзор. Библ. 39 назв.

М. С.  
62454. Применение ультрацентрифуги для изучения пластичных намазок. Хелман, Зобел, Бабкок, Сенти (Application of high-speed centrifugation to studies of plastic spreads. Hellman N. N., Zobel H. F., Babcock G. E., Senti F. R.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 2, 73—77 (англ.)

Приведены результаты исследования разделения пластичных жиров (шортенингов, молочного жира и др.) на твердую и жидкую фазы при помощи ультрацентрифуги. Определены кол-ва каждой фазы.

Из резюме авторов  
62455. Наблюдения над искусственным окрашиванием растительного и сливочного масел. Гульельми (Osservazioni sulla colorazione artificiale degli olii alimentari e del burro. Guglielmi Luigi), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1958, 35, № 1, 4—5 (итал.; реф. франц., англ., нем.)

Обсуждаются методы обнаружения наличия в маслах и жирах синтетич. красителей. Для обнаружения в масле красителей, полученных из каменноугольной смолы (Судан I, буттергельб), к 3 мл масла прибавляют 3 мл петр. эфира и 3 мл р-ра, содержащего в г: конц. HCl 10, лед. CH<sub>3</sub>COOH 50 и дистил. воду 5, размешивают и наблюдают окраску водно-кислотного

слоя. Образование устойчивой в течение 2 суток розовой окраски указывает на наличие в масле синтетич. красителей. Для обнаружения Суданов III и IV вместо HCl применяют смесь конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40, CH<sub>3</sub>COOH 90 и дистил. воды 10. Для обнаружения природных пигментов в маслах применяют р-ции Фабриса. Виллаверкина, Изидоро и Паволини.

А. Верещатки  
62456. Связи физических и технических свойств восков с их молекулярным строением. Финк (Über einige physikalische und anwendungstechnische Eigenschaften von Esterwachsen in bezug auf ihren molekularen Bau. Finck E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 12, 1026, 1027—1030, 1031—1036 (нем.; реф. англ., франц., исп.)

Исследовались отбеленные воска, полученные окислением монтанового воска с последующей этерификацией спиртами. Показано, что повышение точки каплепадения (К), увеличение вязкости (В) и твердости (Т) происходит при удлинении углеводородной цепи спиртов и к-т, при увеличении кислотного числа, а также при общем увеличении размеров молекул. Снижение К, В и Т восков при этерификации метиловым спиртом объясняется исчезновением ассоциатов свободных жирных к-т, находящихся в восках. Двойные и тройные связи, разветвленность цепи понижают К и повышают В. Наличие групп NH<sub>2</sub> повышает все указанные физ. показатели. Маслоемкость, устойчивость при хранении и Т восковой пасты связаны со структурой молекул в восках. Уменьшение величины кристаллов от 25 м до 0,2 м с увеличением атомности спирта повышает технич. качества паст. Последнее резко улучшается при добавлении парафина, озокерита и CaCl<sub>2</sub>, вследствие их диспергирующего действия.

Р. Левитанштейн  
62457. Хроматография алифатических соединений высокого молекулярного веса. Савидан (Chromatographie de composés aliphatiques de masse moléculaire élevée. Savidan L.), Oléagineux, 1958, 13, № 1, 207—208 (франц.)

Природные и синтетич. углеводороды с неразветвленной цепью C<sub>25</sub>—C<sub>36</sub> разделяли адсорбционной хроматографией на колонках активированного угля, используя петр. эфир в качестве р-рителя. Этим путем удалось отделить C<sub>32</sub> от C<sub>36</sub>, C<sub>32</sub> от C<sub>31</sub>, количественно разделить C<sub>28</sub>, C<sub>32</sub> и C<sub>36</sub>, а также природную смесь C<sub>27</sub> и C<sub>29</sub> из воска. Состав отдельных фракций определяют по т-ре плавления. Спирты и к-ты выше C<sub>24</sub> данным методом разделяются не полностью. Разделение спиртов и к-т можно осуществить после блокирования полярных групп этерификацией. Хроматографич. поведение эфиров не отличается от поведения алифатич. углеводородов. Описанный метод пригоден для изучения состава природных восков.

А. Верещатки  
62458. Композиции из восков и других исходных материалов. Торричелли (Formulario di fabbrica. Torricelli Giorgio), Ind. vernice, 1957, 11, № 12, 334—339 (итал.)

Описан состав и способ приготовления жидкого препарата из воска для полов, содержащего морфоллин, лак для деревянных полов, мебели, корпусов автомашин и т. д., бриллиантина для волос на основе олеина, питательного крема для кожи и хозяйственного мыла.

А. Верещатки  
62459. Из записной книжки химика-мыловара. Кинг (From a soap chemist's notebook. King R. B.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1958, 31, № 2, 155—159 (англ.)  
Обзор.

Ф. Н.  
62460. Современные моющие средства. Харвуд (Modern detergents. Harwood F. Courtney), Text. Manufacturer, 1957, 83, 989, 225—257 (англ.)  
См. также РЖХим, 1958, 2734, 12671.



62461. Методы приготовления и свойства синтетических детергентов. Шон (La formulazione ed il comportamento dei detergenti sintetici. Schon Frank), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, 39, № 4, 186—191 (итал.)

Обзорный доклад, сделанный 21 ноября 1956 г. на годовичном общем собрании Ассоциации британских мыловаров.

А. Верещагин

62462. Основные требования к моющим и дезинфицирующим средствам, применяемым в молочном хозяйстве. Шёнхерр (Grundlegende Forderungen an Reinigungs- und Desinfektionsmittel für den Gebrauch in der Milchwirtschaft. Schönheer W.), Dtsch. Milchwirtsch., 1957, 4, № 10, 224—227 (нем.)

Обзор. Библ. 26 назв. А. Г. 62463. О производстве алкилбензолсульфонатов (сульфонола). Гершеневич А. И., Химия и тех. пол. топлива и масел, 1957, № 8, 14—20

Непрерывный процесс получения алкилбензола из широкой керосиновой фракции (K) 180—310° заключается в деароматизации K, хлорировании деароматизированного K и алкилировании бензола хлоркеросином. Для непрерывного хлорирования применен фототим. метод. Алкилирование бензола хлоркеросином производится в присутствии 5%  $AlCl_3$  (от веса хлоркеросина) при 5-кратном мол. избытке бензола при 8—10° в первые 30 мин. и при 30° в последующие 30 мин. Для получения сульфонола в качестве сульфорирующего агента применяется р-р  $SO_3$  в жидком  $SO_2$ . Р-ция проводится при —10°. Получаемый после нейтр-ции сульфомассы продукт состоит из 60,5% алкилбензолсульфоната, 37,5% K, сульфата Na. K удаляют при помощи упаривания водн. р-ров сульфонола с обратным K при 190—200° и давл. 15—20 атм в трубчатке. Содержание K в готовом продукте не превышает 1%. Себестоимость 1 т сульфонола 2000—2200 руб. Библ. 6 назв.

Г. Марголина

62464. Алкилсульфаты из полимеров серноокислотной гидратации этилена. Мовсумзаде М. М., Шихалиева Р. А., Азерб. сэнэ инст. эсэрлери. Тр. Азерб. худстр. ин-та, 1957, вып. 19, 256—272 (рез. азерб.)

Описано приготовление алкилсульфатов из трех фракций полимеров (побочный продукт серноокислотной гидратации этилена). Наилучшие результаты получены при использовании фракции с т. кип. 110—180°/9 мм. Изучены поверхностное натяжение, pH, пенообразовательная, деэмульгирующая способность р-ров полученных алкилсульфатов.

Ф. Неволин

62465. Дезинфицирующее действие поверхностноактивных веществ, применяемых без добавок. Здралек (Die Desinfektionswirkung kapillaraktiver Stoffe ohne Zusätze. Zdralek Bernhard), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83 № 21/1, 617—618 (нем.)

Описано дезинфицирующее действие четвертичных аммониевых соединений (АС) (алкилдиметилбензиламмонийхлорида, цетилтриметиламмонийбромида, амфолитных мыл «Тего», состоящих из смеси гидрохлоридов и лактатов диоктиламиноэтилглицина и алкиламиноэтилглицина и других продуктов того же происхождения). Отмечено действие АС на грамположительные и грамотрицательные микроорганизмы, грибки и кокки, вызывающие болезни кожи. Присутствие белков понижает действие АС и делает их непригодными для стерилизации белья и экскрементов. Указывается на антисептич. действие АС на кожу: 0,1 мг АС на 1 см<sup>2</sup> кожи достаточно для образования пленки, остающейся на коже в течение 5 дней и защищающей ее механически и биологически от бактерий. Мыла являются антагонистами АС, разрушающими пленку. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 41190.

Г. Шураев

62466. Применение неопоногенных моющих средств

при мытье шерсти и извлечение ланолина из промывных вод. Ливенс, Бови (Les détergents non ioniques dans le lavage de la laine et la récupération de la lanoline. Lievens G., Bovy R.), Parfums, cosmét. savons, 1957, № 138, 27—30 (франц.)

Мытье шерсти осуществляют непрерывным способом по принципу противотока с применением в 1-й ванне в качестве моющего средства мыла, получающегося за счет взаимодействия жирных в-в шерсти и добавляемой  $Na_2CO_3$ . В последующих 2 ваннах применяют неопоногенные моющие средства (продукты конденсации алкилфенола с окисью этилена). Указано, что этот процесс обеспечивает высокое качество шерсти. Из промывных вод ланолин извлекается многоступенчатым центрифугированием их.

Ф. Неволин

62467. О моющем действии алкилполиэтиленоксидов. III. Керен, Рёш (Über die Waschwirkung von Alkylpolyäthylenoxyden. III. Kehren M., Rösch M.), Melliand Textilber., 1956, 37, № 12, 1421—1427 (нем.)

Исследовалась моющая способность (МС) в отношении шерсти серии алкилополиэтиленовых эфиров, в которых гидрофобная часть представлена жирными спиртами с различной длиной цепи, а гидрофильная часть — различным кол-вом молей окиси этилена (Э). Оптимальной МС в щел. среде обладает следующий ряд соединений:  $C_{10}/23$ ;  $C_{12}/3,53$ ;  $C_{14}/53$ ;  $C_{16}/6,53$ ;  $C_{18}/83$ ; в нейтр. среде:  $C_{10}/33$ ;  $C_{12}/4,53$ ;  $C_{14}/63$ ;  $C_{16}/7,53$ ;  $C_{18}/93$ ; в кислой среде:  $C_{10}/63$ ;  $C_{12}/73$ ;  $C_{14}/83$ ;  $C_{16}/93$ ;  $C_{18}/103$ . Соответственно отношение числа молей Э к числу атомов С соответствующего спирта должно быть в щел. среде: 0,200; 0,291; 0,357; 0,406; 0,444; 0,339; в нейтр. среде: 0,300; 0,375; 0,428; 0,468; 0,500; 0,414; в кислой среде: 0,600; 0,583; 0,571; 0,562; 0,555; 0,594. В щел. и нейтр. средах отношение числа молей Э к числу атомов С в спирте повышается с увеличением длины цепи спирта, в кислой среде наблюдается обратное явление. В том случае, если гидрофобной частью служит жирный спирт с 8 атомами С, то такое соединение не обладает МС, последняя увеличивается от спиртов с  $C_{10}$  до  $C_{16}$ , при  $C_{18}$  МС снова понижается. Наилучшей МС обладают соединения, в которых гидрофобной частью служат спирты  $C_{12}$ ;  $C_{14}$ ;  $C_{16}$  с числом присоединенных молей Э: а) в щел. среде 3,5—7; б) в нейтр. среде 3,5—7; в) в кислой среде 7—9. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 6110.

Ф. Неволин

62468. Поверхностноактивные свойства и моющая способность смесей мыла и синтетических моющих средств. Неволин Ф. В., Краль-Осикина Г. А., Орехова М. В., Масл.-жир. пром-сть, 1958, № 1, 23—25

Исследованы поверхностноактивные свойства и моющая способность (МС) р-ров смесей: мыло (М) — первичные алкилсульфаты, М — вторичные алкилсульфаты, М — алкилбензолсульфонат. Показано, что МС смесей М и синтетич. моющих средств ниже МС каждого входящего в смесь компонента, причем при составе смеси 70% М и 30% синтетич. моющего средства МС минимальна.

Ф. Неволин

62469. Изучение с помощью электронного микроскопа некоторых дисперсий моющих средств в масле. Пери (An electron microscope study of certain dispersions of detergents in oil. Peri J. B.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1958, 35, № 1, 37—41 (англ.)

Результаты исследования под электронным микроскопом дисперсий некоторых синтетич. поверхностно-активных в-в и мыла показали, что существует по крайней мере 2 типа мицелл: «сферические» и стержнеобразные. Точная форма сферических мицелл не была установлена вследствие очень малых размеров этих частиц.

Ф. Неволин

62470. Увеличение выхода сухих кеантогенатов. Каковский И. А., Сидина Е. И., Бюл. Центр. ин-та

информ. М-ва цветн. металлургии СССР, 1957, № 2, 11-13

В полупроизводственных испытаниях выявлены оптимальные технологич. условия получения этилового и бутилового ксантогенатов на спец. реакторе с наклонной мешалкой, для интенсивного перемешивания реакционной массы. Реактор позволяет проводить отгонку летучих и сушку и получать ксантогенат без маточных р-ров, что освобождает от операции фильтрования на нутч-фильтрах и приводит к некоторому увеличению выходов. В. Кашников

62471 К. Успехи химии жиров и других липидов. Том 5. Успехи технологии. Ред. Холман, Лундберг, Малкин (Progress in the chemistry of fats and other lipids. Vol. 5. Advances in technology. Eds Holman R. T., Lundberg W. O., Malkin T. London-New York-Paris-Los Angeles, Pergamon Press, 1958, viii, 338 pp., ill.) (англ.)

Подробно см. РЖХим, 1958, № 16, стр. 586.

62472 К. Мыла и детергенты, определение, анализ, требования, таблицы (Savons et détergents, définitions, analyse, exigences, tables. Soc. suisse chimie analyt. et appliquée. Paris, Masson et Cie, 1957, 139 p., 1360 fr.) (франц.)

62473 П. Антиоксиданты для жиров, масел и жирных кислот. Сэкинэ Хидэабуро, Касан Бундзо, Судзюки Такао. Японск. пат. 5786, 18.08.55

Печень или поджелудочную железу рыб или морских животных, в частности, *Mollusca*, кипятят в воде или обрабатывают паром, фильтруют под давлением и концентрируют в вакууме; получают противокислитель для жиров, масел и жирных к-т. Е. Гаврина

62474 П. Антиокислительная смесь. Крейбила (Antioxidant composition. Kraeybill Henry R.) [American Meat Institute Foundation]. Пат. США 2746870, 22.05.56

Для стабилизации пищевых жиров и масел (напр., свиного жира) предложена смесь, содержащая 2-трет-бутил-4-оксанизол (10-90%) и 3-трет-бутил-4-оксанизол. 0,01% антиокислительной смеси растворяют в небольшом кол-ве жира или пропиленгликоля, а затем смешивают со всей массой жира. Антиокислительные свойства смеси выше свойств каждого изомера в отдельности. Приведены результаты испытаний стабилизирующих и синергич. свойств различных антиоксидантов. О. Сладкова

62475 П. Окисление твердых парафиновых углеводородов с одновременным приготовлением катализатора. Нелсон (Oxidation of waxy hydrocarbons with preparation of catalyst in situ. Nelson John Walter) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2776308, 01.01.57

Предложен метод окисления твердых нефтяных парафинов в присутствии катализатора окисления, содержащего  $KMnO_4$  с одновременным получением катализатора. Р-р катализатора в соответствующем р-рителе добавляют к парафиновой нефтяной фракции и выдерживают при т-ре значительно выше т-ры кипения р-рителя, вследствие чего р-ритель отгоняется. Если р-рителем является вода, т-ра в реакторе > 120°. В качестве парафиновых фракций применяются парафиновые отечи и микрокристаллич. воск. Н. Кельцев

62476 П. Пластификация сильно гидратированных мыл. Бьерр (Procédé et système de plastification de savons fortement hydratés. Bierre Maurice-Adolphe) Франц. пат. 1112295, 12.03.56

Мыла, содержащие > 14-15% воды, можно нормально обрабатывать механически при предварительном охлаждении мыльных брусков пропусканием через ка-

налы, имеющие т-ру, близкую к 0°, и охлаждаемым циркулирующим рассолом при т-ре от -10° до -20°. Можно охлаждать непосредственно мыло, имеющее т-ру 80° или предварительно охлажденное до т-ры матализации (~30°). Обработанное таким образом мыло получает все механич. свойства мыла, имеющего нормальную влажность и может быть превращено в стружку, вермишель, волокно, пластинки и т. д.

Ю. Васильев

62477 П. Усовершенствование туалетных мыл (Perfectionnements aux savons de toilette) [Soc. d'Etude et de Financement]. Франц. пат. 1134257, 9.04.57

После пользования куском туалетного мыла в течение известного времени толщина его настолько уменьшается, что кусок разрушается и становится непригодным для дальнейшего использования. Патентуется приготовление кусков мыла с выемкой на одной из его поверхностей, куда может вкладываться остаток от куска мыла, бывшего в употреблении, чем обеспечивается полное использование мыла. Ф. Неволин

62478 П. Автоматическое введение в куски мыла и другие формованные предметы устройства для подвешивания их (Incorporation automatique d'une boucle d'accrochage aux pains de savon et autres objets moulés) [Henri Varale, et M-me Varale, née Hélène Mornieux]. Франц. пат. 1133366, 26.03.57

В целях более экономного расходования мыла целесообразно после употребления подвешивать кусок мыла для быстрого подсушивания. Патентуется способ автоматич. введения в мыла нитей, шнурков или лент, с помощью которых можно подвешивать мыло. Мыло из шнек-пресса выходит в виде параллельных брусков, которые затем спрессовываются в один и при этом выпрессовывается нить, шнурок или лента. Приведена детальная схема произ-ва подобных мыл. Ф. Неволин

62479 П. Процесс анфлеража мылами и мыло, приготовленное с использованием этого процесса (Procédé d'enfleurage des savons, et savonnets enfleurés selon ce procédé) [Robert Duberos]. Франц. пат. 1136832, 20.05.57

Патентуется способ парфюмирования мыла методом анфлеража, состоящий в том, что нарезанные куски мыла определенного веса находятся в соприкосновении с лепестками цветов или другими эфирноносными частями растения; все это герметически упаковывается в прозрачную обертку (напр., целлофан или пластикаты) и сохраняется до момента применения мыла. Ф. Неволин

62480 П. Улучшение чистящих составов. Дедман (Improvements in or relating to cleansing compositions. Deadman Lionel Leslie Frederick) [Ashe Labs Ltd]. Англ. пат. 745177, 22.02.56

Состав (С), содержащий (в вес. %): камеди 1,0, каолина 7,0, детергента 3,0, тиогликолата Са 3,0, пемзойной пудры 33,0, воды 35,0, глицерина 15,0, хорошо удаляет различные пятна с кожи. В С могут входить другие безвредные меркаптаны (тиогликолат Na, тиогликолат, соли тиомолочной к-ты); рН С 9-13. Очищающее действие С связано с восстановлением при помощи кератина верхних слоев кожи меркаптанами. При применении твердым или пастообразным С слегка натирают загрязненные участки кожи. М. Калдуш

62481 П. Моющие композиции, содержащие эфирные ортофосфорной кислоты. Эрнст, Лофф (Laundering compositions containing ortho-phosphoric acid esters. Ernst Robert, Loeff George D.) [Tettilana Corp.]. Пат. США 2758093, 7.08.56

Патентуется моющая композиция, состоящая из алканоламидов алкан-, алкен- и циклоалкенкарбоновых к-т, имеющих кислотное число > 170, и смеси солей моно- и диэфиров ортофосфорной к-ты, имеющей общую ф-лу  $(XO)_mPO(OR)_3-m$ , где R - n-октил или n-



цил, X — щел. металл, аммоний, растворимый в воде амми, или растворимый в воде алканоламин.

Ф. Неволлин

62482 П. Диамидокарбоновые кислоты и их соли. Спивак, Леннон, Кролл (Diamidocarboxylic acids and certain salts thereof. Spivack John D., Lennon William J., Kroll Harry) [Geigy Chemical Corp.]. Пат. США 2781385, 12.01.57

При последовательной обработке соответствующих N-алкилимидинитрилов диуксусной к-ты разб. NaOH (2,5 часа, 65—95°) в токе  $N_2$  и затем 6 н. HCl при 20° получены с колич. выходом N-стеарил-N-карбамилметилглицин, т. пл. 148—149° (из  $CH_3COONH(CH_3)_2$  и  $CH_3OH$ ), и N-лаурил-N-карбамилметилглицин, т. пл. 148,5—149° (из сп.). Полученные продукты и их соли щел. и щел.-зем. металлов являются хорошими детергентами и поверхностноактивными в-вами, а также обладают антибактерицидными свойствами.

Н. Кологривова

62483 П. Производство диалкилолаамидов жирных кислот (Procédé de fabrication de dialcoylamides gras- ses) [Marc Seletzky]. Франц. пат. 1132247, 6.03.57

Диалкилолаамиды общей ф-лы  $RCONR'R''$ , где R — алкил с 9—17 атомами C, R' и R'' — оксиалкилы, получают р-цией эфира жирной к-ты с диалкилоламином в присутствии алкоголята щел. металла (0,3—1,2%, считая на металл), растворенного в первичном спирте при 120—130° в течение 5—6 час. с одновременной отгонкой спирта, выделяющегося при р-ции. 1000 г бутилового эфира лауриновой к-ты, 435 г диэтанолamina и р-р 5 г Na в 30 г  $C_4H_9OH$  перемешивают, поднимая т-ру до ~130°. Отгонку  $C_4H_9OH$  продолжают 5—6 час. Смесь охлаждают до 60°,  $C_4H_9ONa$  разлагают прибавлением HCl, остаток  $C_4H_9OH$  отгоняют в вакууме. Получают 1100 г диэтанолдодециламида в виде белого воскообразного в-ва, не имеющего запаха и хорошо растворимого в воде. Получаемые диалкилолаамиды являются хорошими эмульгаторами, пенообразователями, смачивателями и детергентами.

В. Красева

62484 П. Состав для сохранения видимости через защитные стекла в неблагоприятных метеорологических условиях. Седман (Composition for maintaining clear vision in windshields. Stedman Donald F.) [National Research Council]. Пат. США 2777772, 15.01.57

Состав содержит кремнийорганич. соединение, имеющее по крайней мере одну связь Si—Si и не менее 1 алкильного или арильного радикала, соединенного с атомом Si, сажи, 15—50% (от сажи) крокуса с частицами, бóльшими по размеру, чем частицы сажи, и при необходимости углеводородный р-ритель. В качестве водооталкивающих средств применяют диэтилтетраамилдисулан, тетраэтилдисулан или октаамилтрисулан. Напр., состав содержит (в г): сажи 4, крокуса 4, любого из перечисленных выше водооталкивающих в-в 11.

А. Казакова

62485 П. Усовершенствованная очистка приемников и резервуаров от отстоя масел и загрязнений. Грум (Perfectionnements apportés aux procédés et dispositifs pour enlever les dépôts d'huiles et analogues des parois de réceptacles ou réservoirs ou des surfaces similaires. Groom Reginald William). Франц. пат. 1122206, 4.09.56

Предложен механизированный процесс очистки резервуаров 5—7%-ным р-ром детергентов (Д) при ~65—70° и давл. 5,5—7 ат. Аппаратура состоит из передвижного бака с р-ром Д, разбрызгивающего приспособления, и насоса для возврата в бак использованного р-ра Д с эмульсией жира и загрязнений. Бак имеет 2 отделения: в одном производят отстаивание эмульсии и отделение всплывшего жира, в другом отстоянный р-р Д нагревают глухим паром, после чего

он подается в разбрызгиватель для повторного использования. Разбрызгиватель представляет собой трубу с наконечником, вращающимся под действием вырывающихся струй р-ра. Разбрызгиватель располагается внутри резервуара, подлежащего очистке. Управление разбрызгивателем производится снаружи при помощи тросов и дает возможность направлять струю р-ра в самые недоступные части резервуара. Регулирование уровня р-ра Д в баке автоматизировано с помощью поплавков. Жир, выделившийся при отстаивании, удаляется через спец. отверстия в верхней части бака. Для периодич. спуска грязи в дне бака имеются спец. люки.

Н. Млодзеевская

См. также: Синтез жирных к-т 23574Бх. Определение жирных к-т 60704. Значение жиров для питания 24013Бх. Разделение жиров 22838Бх. Влияние синт. детергентов на БПК 61390

## УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор М. С. Гарденин

62486. d-Глюкоза. Обзор. Часть I. Происхождение, образование и получение. Терге (Die d-Glucose. Eine zusammenfassende Übersicht über ein wichtiges Kohlenhydrat. I. Teil. Geschichte, Vorkommen, Bildung und Darstellung. Tegge G.), Stärke, 1957, 9, № 11, 221—225 (нем.)

62487. Краткий обзор производства сахара за рубежом. Воронко А. И., Сахарная пром-сть, 1958, № 2, 67—69

Статистические данные.

М. Г.

62488. Научная работа в области сахарного производства в Чехословакии. Силин П. М., Сахарная пром-сть, 1958, № 2, 66—67

По докладу д-ра К. Шандера (Прага).

М. Г.

62489. Растворимость сахарозы. Келли (The solubility of sucrose. Kelly F. H. C.), Sugar J., 1958, 20, № 8, 14—15, 28—29 (англ.)

Растворимость сахарозы в воде, определявшаяся автором при 20—50°, описывается ур-нием:  $e = 56,36 - 0,352 t$ , где  $e$  — кол-во воды в г, приходящееся в насыщ. р-ре на 100 г сахарозы,  $t$  — т-ра насыщения. Для растворимости сахарозы по данным Герцфельда ур-ние принимает вид  $e = 55,96 - 0,353 t$ ; для данных Вайса и Никольсона  $e = 58,63 - 0,396 t$ , а при пользовании эксперим. результатами Тейлора  $e = 58,90 - 0,400 t$ .

Г. Бенин

62490. Оценка технологического качества сахарной свеклы, пораженной вирусной желтухой. Драховска М., Шандера К., Междунар. с.-х. ж., 1957, № 3, 85—92

Проведенные исследования позволили установить степень ухудшения технологич. качества сахарной свеклы, пораженной вирусной желтухой. Кроме снижения выхода сахара констатировано увеличение суточных потерь веса и сахара при хранении больной свеклы, по сравнению с хранением здоровых корней. Для оценки технологич. качества свеклы как сырья для произ-ва сахара рекомендуется определять показатель «МВ», который рассчитывается на основе содержания сахара (Dg) и растворимой золы (Pr) в свекле:  $MB = 800 Pr/Dg - 1,2 - 4 Pr$ , и показывающего кол-во мелассы, которое может быть получено на 100 ч. выработанного сахара. Чем лучше свекла, тем показатель МВ ниже. Напр., в некоторых опытах МВ для здоровой свеклы оказался 27,9—31,8, а для свеклы, пораженной желтухой, 36,5—44,03. Подсчитано, что в Чехословакии в 1954 г. из-за вирусных заболеваний

свеклы валовый сбор свеклы оказался ниже на 800 тыс. ц, а в 1955 г. на 690 тыс. ц. Г. Бенин

**62491.** Влияние скорости движения экстракционной жидкости на интенсификацию процесса извлечения сахара из свекловичных пластинок и свекловичной стружки. Дронов С. Ф., Сахарная пром-сть, 1958, № 2, 9—14

Лабораторными опытами установлено, что увеличение скорости движения экстракционной жидкости в межстружечном пространстве в пределах 1—7 см/сек значительно интенсифицирует процесс экстракции сахара из свекловичной стружки, особенно при изменении скорости в пределах 1—4 см/сек. Конвективный коэф. диффузии ( $\beta$ ) представляется ур-нием  $\beta = 0,0225 \cdot D \cdot Re^{1,355}/d_{\text{вк}}$ , где  $D$  — коэф. молекулярной диффузии сахара из свекловичной стружки в см<sup>2</sup>/сек,  $Re$  — критерий Рейнольдса,  $d_{\text{вк}}$  — эквивалентный размер пор межстружечного пространства в см. Влияние скорости движения экстракционной жидкости рекомендуется учитывать при нормировании работы и конструировании диффузионных аппаратов. Г. Бенин

**62492.** Непрерывное фильтрование дефеката на сахарном заводе в Мезехедешье. II. Виг (Folytonos meszszapszűrés a Mezhegyesi Cukorgyárbán. II. Vigh Albert), Cukoripar, 1956, 9, № 7, 142—147 (венг.)

На з-де применяется схема с горячей предварительной дефекацией и с возвратом сока. Для обеспечения необходимого кол-ва возвратного сока поставлен буферный резервуар для сока. Сток из грязесгустителя устроен на уровне барабанного фильтра, что делает невозможным обратный сток жидкости из корыта фильтра в грязесгуститель и обеспечивает постоянство уровня в корыте. Сок 2-й сатурации вместо фильтрации обрабатывается на гидроциклоне. В грязесгустителе т-ра сока 80—90°, но не выше 90°. Вакуум на барабанном фильтре ~ 450 мм, т-ра сока в корыте фильтра 80—85°, полотно фильтра регенерируется через каждые 10—15 дней, слой осадка на фильтре 8—12 мм, плотность сока после грязесгустителя 38—40° Бр, давление воздуха для отделения слоя осадка 0,5—1 атм. Проволока для крепления фильтровального полотна диам. 1,5—2 мм намотана спирально с ходом 40—50 мм. Часть I см. РЖХим, 1957, 56228.

Г. Юдкович

**62493.** Определение электрокинетического потенциала  $\zeta$ -частиц  $\text{CaCO}_3$ , образовавшихся при сатурации сахарно-известковых растворов углекислотой. Вашатко, Кон (Bestimmung des elektrokinetischen Potentials  $\zeta$  der durch Saturation von Saccharose-Kalk-Lösungen mit Kohlensäure gebildeten  $\text{CaCO}_3$ -Teilchen. Vašátko J., Kohn R.), Zucker, 1957, 10, № 23, 513—516 (нем.)

Перевод. См. РЖХим, 1958, 41223.

**62494.** Исследования влияния пектинов и декстранов на процесс фильтрации соков в сахарном производстве. Вуков (Untersuchungen über die Rolle des Pektins und Dextrans bei der Filtration von Zuckerfabrikssäften. Vukov K.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 13, № 1-2, 71—82 (нем.; рез. русск., англ.)

См. РЖХим, 1958, 48357.

**62495.** Оптимальная схема аффинации желтого сахара. Зак Б. З., Сахарная пром-сть, 1958, № 2, 29—31

Описана схема аффинации желтого сахара, применяемая на Смелянском сахарном з-де. Компоновка оборудования сделана так, что включение и выключение аффинации производится легко и быстро. Г. Бенин

**62496.** Применение пламенного фотометрического определения кальциевых солей в соках и продуктах сахарного производства. Шульц (Zastosowanie fotometrii płomieniowej do oznaczania soli wapniowych

w sokach i produktach cukrowniczych. Szulc Jan), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 11, 282—285 (польск.)

Описана аппаратура (пламенный фотометр Carl Zeiss-Model III), а также ее приспособление для непрерывного контроля разб. сока, приведены методики определений, приготовление стандартных р-ров для снятия калибровочных кривых и указаны источники возможных ошибок. Относительная ошибка метода < 2,51%.

Я. Штейнберг

**62497.** Уточнение комплексометрического метода определения кальция в продуктах сахарного производства. Карташов А. К., Максимов Н. А., Жижина Р. Г., Сахарная пром-сть, 1957, № 2, 54—58

Определение Са в полупродуктах сахарного производства комплексометрич. методом — титрованием трилоном часто дает повышенные результаты по сравнению с оксалатным методом из-за нечеткого перехода окраски индикатора в условиях сильно окрашенных р-ров при визуальном наблюдении. Этот недостаток устранен применением прибора для фотометрич. определения конца титрования. Прибор состоит из электрич. осветителя со светофильтром — нормальным стеклом от колориметра Штаммера, селенового фотоэлемента и милливольтметра. В стаканчик с магнитной мешалкой наливали 25—50 мл сатурационного сока, добавляли катионированной дистил. водой до 100 мл, добавляли 2 мл 10%-го р-ра сернистого натрия для устранения мешающих катионов. 10 мл. 1 н. р-ра NaOH и 0,25 г индикатора-мурексида. Титровали 1/28 н. р-ром трилона. Красная окраска комплексных соединений кальция с мурекидом, вследствие связывания кальция трилоном, переходит в сине-фиолетовую окраску свободного аниона пурпуровой к-ты. Показания милливольтметра в конечной точке титрования перестают уменьшаться. Расхождение результатов данного и оксалатного метода меньше 1 мг на 100 мл.

А. Ковалев

**62498.** Рефрактометрический метод определения коэффициентов насыщения. Садовой И. Е., Сахарная пром-сть, 1957, № 12, 55—57

Предлагается метод определения растворимости сахарозы в нечистом р-ре, основанный на изменении растворимости ее в зависимости от т-ры. Р-р с известным содержанием сахара, коэф. насыщения которого требуется определить, подвергают насыщению чистой сахарозой последовательно при разной т-ре (напр. 45 и 50°); после насыщения р-ра при каждой т-ре из него отсасывают пробу, в которой с помощью рефрактометра определяют процент сухих в-в. Кол-во сахарозы ( $x$ ), растворившейся в 100 г р-ра:  $x = 100 (B_2 - B_1) / (B_3 - B_2)$ , где  $B_1$  и  $B_2$  — вес. % сухого в-ва в р-ре после насыщения при 45 и 50°,  $B_3$  — вес. % сахарозы в кристаллах, применяемых для насыщения. Параллельно проводится при этих же т-рах насыщение воды чистой сахарозой; на основе полученных данных по растворимости сахарозы в 1 ч. воды в нечистом и чистом р-ре рассчитывают коэф. насыщения, зная который можно вычислить и доброкачественность исходного р-ра. Редакция журнала отмечает, что предлагаемый метод, хотя и требует только рефрактометрич. определения сухих в-в без поляризации р-ров, но недостаточно точен.

**62499.** Таблицы, облегчающие расчеты при анализе сахаросодержащих продуктов. Анчета (A table simplifying calculations in sucrose analyses. Anche-ta Teofilo R.), Sugar News, 1957, 33, № 11, 593—599 (англ.)

Для определения содержания сахарозы в сыром соке и мелассе на тростниковосахарных з-дах Филиппин рекомендуется применять инверсионную поляризацию по Клерже и расчет вести по ф-ле: % сахарозы =  $100 (D - I) / 143,2 + 0,0676 (m - 13) - 0,53$ , где  $D$  — скорр-



гированная прямая поляризация (для объема 100 мл и трубки длиной 200 мм),  $I$  — скорректированная инверсионная поляризация,  $m$  — содержание сухих в-в в г в 100 мл р-ра, используемого для инверсионной поляризации,  $i$  —  $t$ -ра, при которой производится поляризация. Автор составил таблицу, которая значительно упрощает расчеты. В таблице приведены значения коэф.  $K$  в зависимости от содержания сухих в-в и  $t$ -ры р-ра, в котором определяется поляризация. Тогда  $d$  — ф-ла принимает вид: % сахарозы =  $K(d-i)$ , где  $d$  и  $i$  — фактич. отсчеты на поляриметре при прямой и инверсионной поляризациях. Для расчета % сахарозы требуется только вычислить разность  $d-i$  и умножить ее на  $K$ , указанный в таблице.

Г. Бенин  
62500. Определение коллоидных веществ в соках и сиропах. Головин П. В., Абрамова М. А., Герасименко А. А., Шапошникова З. Б., Сахарная пром-сть, 1957, № 12, 51—52

Определение содержания колл. в-в в соке 2-й сатурации и сатурационном соке показало, что, несмотря на одинаковую доброкачественность сока, кол-во коллоидов в сатурационном соке, полученном при очистке уменьшенным кол-вом извести (1,3% CaO), было в 2 раза выше, чем в обычном соке 2-й сатурации (при очистке 2,75% CaO к весу сока). Опыты позволили установить, что в колл. в-вах сока сахарной свеклы, осажденных по способу А. В. Думанского, содержатся кальциевые соли р-ра, увеличивающие вес коллоидов.

Г. Бенин  
62501. Физические особенности и свойства тростниковосахарного сока. Часть II. Беннетт (The physical nature and behaviour of cane sugar juice. Part II. Bennett M. C.), Internat. Sugar J., 1957, 59, № 704, 208—212 (англ.)

Изучалось влияние различных факторов на полноту осаждения взвешенных и колл. в-в тростниковосахарного сока, как-то: влияние pH в пределах 1—9, добавление фосфатов, адсорбентов (напр.,  $Al^{3+}$ ), осаждение в изоэлектрич. точке с помощью селективных катионов, эффект нагрева. Результаты опытов позволили обосновать некоторые приемы очистки сока, применяемые в практике работы з-дов. Часть I см. РЖХим, 1958, 19492.

Г. Бенин  
62502. Применение в сахарном производстве высокочастотных вибраций. Буренков Н. А., Сахарная пром-сть, 1958, № 2, 25—29

В лабор. условиях испытано применение вибрационного спирального прибора (5700 колебаний в 1 мин.) для мойки свеклы и отмывания грязи и фильтрпрессовой ткани. Установлено, что под действием создаваемых вибратором колебаний в жидкости свекла за 1 мин. отмывается от приставшей засохшей грязи с полным удалением грязи из углублений без механич. повреждений корней. С фильтрпрессовой ткани грязь отмывалась за 30—40 сек. Предложены схемы с применением вибраторов мойки для свеклы и салфеточной мойки.

М. Гарденин  
62503. Опыты с элементами для охлаждения Флетчера. Мохан, Чандрасекран, Чари (Experience with Fletcher cooling elements. Mohan Man, Chandrasekran C., Ghary S. N. A.), Indian Sugar, 1957, 7, № 9, 581, 583—585 (англ.)

На з-де Даурала (Индия) успешно прошли испытания элементов Флетчера, примененные для искусств. охлаждения водой утфеля С (3-го продукта) в мешалках-кристаллизаторах. К трубе диам. 380 мм, расположенной по центру мешалки, приварены трубки и диски, через которые пропускается вода; общая охлаждающая поверхность для кристаллизатора емк. 151 гл утфеля составляет 23,85 м<sup>2</sup>; число оборотов трубы 0,33 в 1 мин.; трубу вращает мотор 3 л. с. Утфель охлаждался с 80 до 45° за 18 час., а затем перед футовкой,

подогревался до 50°. По сравнению с охлаждением утфеля без искусств. охлаждения достигнута экономия во времени на 25%, дополнительное снижение доброкачественности мелассы на 1,5—2,0 ед.; подогрев утфеля с 45 до 50° почти не изменял доброкачественности мелассы (0,25—0,35 ед.).

Г. Бенин  
62504. Контроль и регулирование пересыщения в растворах сахара высокой доброкачественности. Пиду (Mesure et régulation de la sursaturation dans les solutions de sucre à très haute pureté. Pidoux G.), Inds aliment. et agric., 1957, 74, № 9-10, 621—626; № 11, 759—764 (франц.)

Описаны различные способы измерения пересыщения сахарных р-ров, принципы и результаты применения электронных аппаратов, внедренных и усовершенствованных в произ-ве, позволившие ввести автоматич. управление процессом уваривания сахарных р-ров высокой доброкачественности на рафинадных з-дах. Изучены 4 способа измерения пересыщения: непосредственного измерения, эбуллиометрический, гальванич. измерений и по электропроводимости.

Г. Таращанский  
62505. Современное состояние насосного хозяйства свеклосахарных заводов и задачи насосостроения. Шлипенко З. С., Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1957, № 1, 83—87

Отмечено многообразие типов эксплуатируемых насосов и стремление заменить устаревшие типы на центробежные (з-ды в 1937 г. имели 20% центробежных насосов, а в 1950 г. 45%). Указано на целесообразность изучения работы насосов на сахарных з-дах, установления наиболее пригодных типов для серийного выпуска и централизации их произ-ва.

М. Гарденин  
62506. Новый способ доставки и растворения сахара-песка. Ролингс (The liquilizer—a new idea in liquid sugar systems. Rawlings Frank N.), Food Technol., 1957, 11, № 6, 21—22, 24, 26 (англ.)

Рассмотрены существующие способы доставки и растворения сахара-песка на предприятиях пищевой пром-сти и описана новая, совершенная установка, разработанная Amalgamated Sugar Co. Сахар-песок доставляется насыпью в железнодорожных вагонах или на автомобилях-грузовиках. По прибытии на место потребления ко дну вагона или грузовика прикрепляют спец. устройство — «растворитель для сахара». На предприятии установлены баки для сиропа, снабженные пропеллерными мешалками. В бак наливают такое кол-во воды, чтобы получить необходимое кол-во сиропа требуемой конц-ии. Один насос перекачивает жидкость из бака в р-ритель, где она смешивается с сахаром, частично его растворяя. Вторым насосом перекачивают жидкость р-рителя обратно в бак для сиропа. Таким образом, жидкость циркулирует, и сахар одновременно разгружается и растворяется, что происходит до тех пор, пока не будет достигнута нужная конц-ия. Приведены фото р-рителя и схема всей установки, при помощи которой 65 т сахара разгружается за 5 час. Дан расчет, показывающий экономич. выгоду, и указаны технич. преимущества нового способа. М. Гарденин

62507. Потемнение сиропа. Уайт, Диксон, Лам (Syrup discoloration. White Donald G., Dixon F. M., Lamb F. C.), Food in Canada, 1958, 18, № 1, 37—39 (англ.)

В лабор. условиях было выяснено влияние pH, состава воды и плотности декстрозных и сахарозных сиропов на степень потемнения их при нагревании в течение 1, 4 и 8 час. при 85°, что имеет большое значение для консервной пром-сти. В термостате нагревали: декстрозные (глюкозные) сиропы из кукурузы, имевшие первоначальную плотность 82,7—80,9% сухих в-в и доброкачественность (декстрозный эквивалент) 43—54%; сиропы и свекловичного и тростникового

сахара с плотностью 66,9—67,1% сухих в-в и р-ры свекловичного и тростникового сахара и кристаллич. глюкозы. При изучении влияния рН р-ция исходного сахарного р-ра доводилась до рН 3,0—9,1; для приготовления р-ров применялась жесткая и умягченная вода; влияние плотности р-ров выяснялось в пределах 25,8—55,1% сухих в-в. Опыты показали, что рН является наиболее важным фактором, обуславливающим потемнение сиропов; оптимальный рН для декстрозных сиропов 5,0 и для сахарных (сахарозных) сиропов 7,0. Большее потемнение наблюдали при применении жесткой воды и более плотных сиропов. Г. Бенин

**62508. Применение гидроциклонов в крахмальном производстве.** Б ж и с к и й (Zastosowanie hydrocyklonów w krochmalnictwie. Brzyski Władysław), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 11, 461—465 (польск.).

Рассмотрено применение гидроциклонов в крахмальном произ-ве. Приведена схема крахмального произ-ва, оснащенного гидроциклонами, дана характеристика аппаратуры, приведены ее конструктивные особенности и техникоэкономич. показатели. Я. Штейнберг

**62509. Советский гумми-трагант.** Федоров А. А., Вестн. АН СССР, 1957, № 5, 60—62

Рассмотрено применение гидроциклонов в крахмальных астрагалов в Армении, Азербайджане и Туркмении, наиболее целесообразные методы подсочки и получение и качество отечественного гумми-траганта, находящего разнообразное применение. М. Гарденин

**62510. Влияние концентрации углеводов на расщепление белков при кислотном гидролизе крахмала.** Боруд (Der Einfluß der Kohlenhydratkonzentration auf den Eiweißabbau bei der sauren Stärkehydrolyse. Borud Ole J.), Stärke, 1957 (1958), 9, № 10, 193—196 (нем.; рез. англ.)

Описаны методика работы и результаты исследований по определению степени расщепления белковых в-в, находящихся в крахмале, при его кислотном гидролизе в зависимости от конц-ии гидролизатов. Опыты проводились с крахмалами из кукурузы, картофеля и батата; предварительно определяли общее содержание растворимых и нерастворимых азотистых в-в. Эксперименты вели при постоянной дозировке к-ты и меняющейся плотности суспензий на непрерывно действующей установке Кройера мощностью 37—39 гл сиропа в 1 час с длиной реакционной зоны 60 м. Т-ра гидролиза была 146—150° и процесс продолжался ~ 8 мин. Степень гидролиза поддерживалась в пределах 37—41% декстрозы. Гидролизаты автоматически нейтрализовались содовым р-ром до рН 4,7—4,8, после стояния в течение 15 мин. отфильтровывались от скоагулировавшихся белков и обесцвечивались активированным углем, добавляемого в кол-ве 0,5 г на 100 г сухих в-в сиропа. Общий азот в сиропах определялся по Кельдалю; кол-во разложившихся белков определялось в сиропах в виде α-аминоазота (I) с помощью нингидрина; методика описана. В результате установлено, что кол-во растворенного в сиропе I значительно больше в гидролизатах, полученных из разб. крахмальных суспензий. Содержание белковых в-в, остающихся в сиропе после гидролиза крахмала, изменяется незначительно с изменением конц-ии осаживаемой крахмальной суспензии. Поглощение активированным углем азотистых в-в совершается легче и в большей степени, чем I. Зависимость между кол-вом образующего I и конц-ией углеводов в гидролизатах для 3 видов крахмалов показана на 9 диаграммах. Н. Баканов

**62511 П. Получение гекситов гидрированием сахарозы.** Кейсхейген, Ласкин (Hexitols by hydrogenation of sucrose. Kasehagen Leo, Lusk Michael Morris) [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2759024, 14.08.56

Метод произ-ва из сахарозы смеси маннита и сорбита, содержащей < 0,2% нередуцирующего и < 0,1% редуцирующего сахара от веса сухих в-в смеси, отличается тем, что сахарозу гидролизуют до 97—98% с допустимыми отклонениями 95—99% и после нейтр-ции до рН 6—8 р-р инвертного сахара гидрируют в непрерывно действующем реакторе при 140—170° под давл. 70,3—140,6 кг/см<sup>2</sup>. Точное выполнение условий процесса сводит к минимуму побочные р-ции; продукт получается практически чистым, содержащим < 0,15% свободного к инверсии сахара. Из смеси гекситов после кристаллизации из водно-спиртового р-ра маннита получают сорбит с пиридиновым числом > 90. 40—60%-ый р-р сахарозы с допустимыми отклонениями 25—75% инвертируют серной к-той при 45—70° и рН 1—2. Когда инверсия, контролируемая с помощью поляриметра, достигала указанного предела, р-р нейтрализовали до рН 6—8 едким натрием. Полная инверсия сахарозы опасна, ввиду образования полимеров сахара, которые не восстанавливаются при гидрировании и загрязняют конечный продукт. Нейтрализованный р-р инвертного сахара гидрировали, пропуская через вертикальный реактор совместно со шламом, содержащим восстановленный никелевый катализатор. В зависимости от активности никеля требуется 1,5—2,5% от веса сахара, с колебаниями 0,5—5%. Через реактор снизу вверх пропускали большой избыток водорода. Шлам с р-ром сахара проходил через реактор за 45—95 мин; скорость тока водорода в 10 раз больше. При выходе из реактора шлам отфильтровывали, р-р освобождали от осадков железа, никеля и сульфата натрия с помощью ионообменников. А. Ковнов

**62512 П. Метод сульфирования хитина.** Кушинг, Кратовил (Process for sulfating chitin. Cushing Ira B., Kratoval Edward J.) [Abbott Laboratories]. Пат. США 2755275, 17.07.56

Метод сульфирования и одновременного разложения полисахаридов на соединения меньшего мол. веса хлорсульфоновой к-той, отличается тем, что на порошкообразный абсолютно сухой полисахарид действуют хлорсульфоновой к-той в инертном р-рителе без применения пиридина, чем устраняется образование окрашенных продуктов р-ции пиридина с реагирующими в-вами. Сульфированные полисахариды применяют, в частности, для замены гепарина как антикоагулянта крови. Метод применим к полисахаридам, содержащим свободные гидроксильные радикалы: к хитину, оксихитину, хитозану, целлюлозе, пектину, декстрину, агар-агару и окисленным формам целлюлозы и декстрина. Наряду с хлорсульфоновой к-той применяют серный ангидрид. Сульфированный реагент растворяют в дихлорэтаноле или другом галоидозамещенном алкане: трихлорэтаноле, тетрахлорэтаноле. К р-ру при т-ре ниже ~ 20° добавляют сухой хитин. Р-ция идет несколько часов при ~ 20°. Регулируя т-ру от -15° до ~ 20° и продолжительность р-ции, можно получить продукты с желаемой степенью сульфирования и распада. Удаляют избыток сульфированного реагента промыванием тем же р-рителем. Нейтрализуют смесь безводн. азотсодержащим соединением с константой ионизации не ниже 10<sup>-5</sup> состава R<sub>x</sub>NH<sub>3</sub>-x, где x = 0,1,2 или 3, а R — алфатич. радикал, содержащий до 18 атомов углерода; добавляют воду, экстрагируют сульфированные продукты спиртом. При желании переводят соли аминов в соли натрия, действуя едким натрием. Регенерируют натриевые соли практически полностью сульфированного хитина. Описаны способы сульфирования хитина, пектина и оксипектина. Хитин сульфировали хлорсульфоновой к-той в дихлорэтаноле в атмосфере сухого азота в течение 2 час. при 25°. Нейтрализовали триэтиламиноом и экстрагировали изопропанолом. Сульфат хитина переведен в натриевую соль, очищен диализом



и пересаживанием, или же диализ заменен применением катионообменником. Мол. вес полученного сульфата хитина был в пределах 10 000—16 000. А. Кононов 62513 П. Метод изготовления бесцветного стерильного раствора инвертного сахара. Хейдт (Process for producing colorless sterile invert sugar solution. Heidt Lawrence J.) [Sugar Research Foundation Inc.] Пат. США 2758040, 7.08.56

Метод изготовления стерильного прозрачного бесцветного р-ра инвертного сахара гидролизом сахарозы (применяемого для терапевтич. целей и для изготовления прохладительных напитков, кондитерских изделий, мороженого) отличается тем, что, регулируя условия практически полной инверсии сахарозы в отсутствие большей части растворенного кислорода воздуха (первоначальную конц-ию сахарозы, т-ру, pH), получают бесцветный р-р инвертного сахара, стабильный в течение года при  $\sim 20^\circ$ , содержащий  $\leq 0,2\%$  5-гидроксиметилфурфуrolа (I) от веса гекоз и  $< 2\%$  сахарозы от общего содержания сахаров. Побурение р-ров при инверсии, в результате разложения левулезы, стоит в прямой зависимости от образования I, но при низком значении pH образование окраски отстает от накопления I. Инверсию 98—99,9% содержащейся в р-ре сахарозы проводят при pH от 0,0 до 4,0 при  $0-125^\circ$  в отсутствие окисляющих реагентов. Конц-ия сахарозы до инверсии должна быть  $< 30\%$  при pH  $> 3$ , и  $10\%$  при pH  $> 3,5$ . Р-р после стерилизации должен иметь pH 2,5—4,9. Инверсию и стерилизацию можно проводить одновременно. Если инверсию проводят при pH  $> 2,3$ , то следует удалить  $> 50\%$  растворенного кислорода, находящегося в равновесии с атмосферой, что достигается, напр., частичной нейтр-цией р-ра, доведенного соляной к-той до pH 2 или ниже, нетоксичным бикарбонатом натрия или карбонатом кальция до pH 2,3—4. Чтобы избежать окрашивания р-ра при инверсии 98—99,9% сахарозы, продолжительность инверсии 99% сахарозы не должна превышать 15 мин., что выполнимо при гидролизе 20%-ного р-ра сахарозы при  $50^\circ$  и pH 0,1 или при  $100^\circ$  и pH 2,3. При более высоких т-ре и конц-ии сахарозы pH должен быть выше. При изготовлении стерильного р-ра инвертного сахара с pH 2,5—4 гидролиз 99,9% сахарозы и стерилизацию можно проводить одновременно в автоклаве 20—30 мин. при 1,05 атм или 30—60 мин. при 0,49 атм. Описано 5 примеров изготовления бесцветного инвертного сахара от 10%-ного до насыщенного. Насыщ. р-р изготовлен нагреванием в автоклаве при 1,05 атм 20—30 мин. р-ра сахарозы с соляной к-той, нейтрализованного бикарбонатом натрия до pH 2,8. Сахароза инвертирована на 99—99,9%. Полярографич. методом определено  $< 0,02\%$  I от веса сахаров. А. Кононов 62514 П. Ферментативный способ получения декстрана из сахарозы. Шёстрём (Förfaringssätt vid enzymatisk framställning av dextran ur sackaros. Sjöström C. G. E.) [Svenska Sockerfabriks AB]. Шведск. пат. 157635, 29.01.57

Способ получения декстрана (I) из сахарозы (II) отличается тем, что образующий I фермент осаждают из культуры бактерий, напр. *Leuconostoc mesenteroides*,  $C_2H_5OH$  (III) при  $4^\circ$  вместе с I и белками или адсорбируют фермент из культуры на  $Ca_3(PO_4)_2$  (IV) и элюируют его из адсорбента буферным р-ром, pH которого соответствует pH оптимальной активности фермента; I получают действием фермента на 30%-ный р-р II; питательной средой культуры *L. mesenteroides* служит р-р, содержащий (в %) II 1,5; гидролизата белка 1,0 и  $CaCO_3$  0,5. Примеры: культуру, в которой активность фермента в течение 2 дней стала постоянной, осаждают 4 объемами 96%-ного III при  $4^\circ$ , осадок растворяют в  $1/4$  объема (считая на объем культуры) 0,2 н. фосфатного буфера с pH 5,5, добавляют II до

конц-ии 30%, инкубируют при  $20-23^\circ$  до максим. выхода I и осаждают III. В такую же культуру, как в 1-м примере, вносят 5% IV, перемешивают 20 час., центрифугат элюируют 0,2 н. фосфатным буфером с pH 6,8, затем доводят до pH 5,5, прибавляют II до конц-ии 30% и через 3 дня инкубации осаждают III. К. Герцфельд 62515 П. Процесс одновременной клейстеризации и каталитической модификации суспензий крахмала. Лайнберри, Рейгел (Process for simultaneously gelatinizing and catalytically modifying starch suspensions. Lineberry Dewey D., Reigel George W.) [National Cylinder Gas Co.] Пат. США 2783167, 26.02.57

Одновременная непрерывная клейстеризация и модификация крахмала (K) производится в спец. теплообменнике, снабженном мешальным механизмом, через который протекает суспензия K (содержащая р-р  $ZnCl_2$  0,5—3 г на 0,45 кг K), суспендированного в 4,4 л воды. Суспензия должна быть нагрета в теплообменнике до  $121-155^\circ$  и выдержана по крайней мере 2 мин. при  $121^\circ$ . Затем смесь охлаждается при некотором уплотнении за счет самоиспарения. Пример. 4 кг немодифицированного кукурузного K смешивают с 30,8 л воды при  $60^\circ$ . В воду предварительно прибавляют 0,75 г  $NaHSO_4$  для доведения до pH 7,0. Затем в суспензии K растворяют 9 г  $ZnCl_2$ , отчего pH р-ра падает до 5,6. Смесь прокачивают через теплообменник, обогреваемый паром с т-рой  $157^\circ$ . Мешалка теплообменника делает 500 об/мин. Горячую смесь выдерживают при  $138^\circ$  4 мин., после чего быстро охлаждают до  $93^\circ$ . Полученный продукт имеет вязкость в 21 спуаз. Изменяя время выдержки суспензии при высокой т-ре, вязкость модифицированного K можно изменить от 22,5 спуаз (2 мин.) до 17,5 спуаз (8 мин.). Вязкость можно изменить от 60 до 18,5 спуаз, меняя т-ру р-ции. Даны технологич. схема установки для получения продукта и разрезы теплообменника с мешалкой. Н. Баканов

См. также: Микроопределение фруктозы и окулина 22829Бх. Произ-во сахара 63060. Амилоза крахмала 22917Бх.

## БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова

62516. Исследование ферментативного расщепления крахмала при осахаривании. Сова (Výzkum enzymového štěpení škrobu při zcukřování. Šova Vladimír), Kvasný průmysl, 1958, 4, № 2, 40 (чешск.)

Сообщаются результаты исследований хроматографическим методом осахаривающей и разжижающей способностей ферментов ячменного, овсяного, ржаного и пшеничного солодов и плесневых культур *Aspergillus niger* и *A. oryzae*. Наиболее активным по кол-ву полученных редуцирующих сахаров, главным образом мальтозы, оказался фермент сухого ячменного солода. По осахаривающим свойствам к нему близко подходит *A. niger*, быстро дающий глюкозу, но разжижающая способность его мала и процесс протекал медленно. Близкими по свойствам оказались ферменты овсяного солода и *A. oryzae*. Оба препарата имеют одинаковый ход отщепления низших полимеров глюкозы, причем образование, редуцирующих в-в при *A. oryzae* было выше, чем при овсяном солоде, но разжижающая способность оказалась более низкой. Ферменты ржаного и пшеничного солодов по своим свойствам занимают промежуточное место между ячменным и овсяным. Стойкость ферментов плесневых препаратов против нагревания не сильно отличается от солодовых. Наблюдаемая в произ-ве денатурация плес-

невых ферментов при переработке крахмальных заторов высокой концентрации объясняется малой разжижающей их способностью, отчего в высоковязких заторах имеет место местный перегрев, вызывающий деструкцию ферментов.

Н. Баканов  
62517. Научно-технический симпозиум на тему «Патока и патока барда в спиртовой и дрожжевой промышленности». Кшижаняк (Symposium naukowo-techniczne na temat «Melasa i wywar melasowy w przemysłach spirytusowym i drożdżowym». Krzyżaniak Dionizy), Przem. fermentacyjny, 1958, 2, № 1, 3—5 (польск.)

Краткое изложение содержания докладов и рекомендаций симпозиума Ин-та бродильной пром-сти ПНР от 12, 13 сентября 1957 г. по вопросам: характеристики патоки как сырья для спирт. и дрожжевой пром-сти; выявления причин дефектности патоки и способов их исправлений; методики анализа патоки; характеристики патоки барды и способов ее утилизации. Г. Ошмян

62518. Обработка мелассы, консервированной формалином, применяемой для биологических производств. Протодьяконов О. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 68—75.

Установлено, что длительное кипячение консервированной формалином (I) мелассы возвращает производственную ценность. Длительность кипячения определяется кол-вом I. При 0,3% I (от веса неразбавленной мелассы) бродильные р-ры кипятят в течение 1 часа.

Из резюме автора

62519. Избирательная среда для определения загрязняющей микрофлоры в дрожжевом производстве. Бурешова, Ржах (Elektivní půda pro zjištění kvasinkové infekce v droždářství. Burešová Božena, Rach Pavel), Kvasný průmysl, 1958, 4, № 3, 60—64 (чешск.; рез. русск., англ.)

Для определения присутствия *Candida*, *Torulopsis*, *Hansenula*, *Pichia*, *Rhodotorula* применена среда, содержащая (в г) антидидра янтарной к-ты 6, сернокислого бетана 0,18,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  2,5,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,5 и дистил. воды 100 мл. Среду стерилизуют в течение 40 мин. pH готовой среды 5,5. Рост *Saccharomyces* эта среда ингибирует.

Г. Н.

62520. Очистка мелассового сусла бентонитом. Власова Т. И., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 2, 17—20

Применение бентонита для очистки мелассового сусла дрожжевого произ-ва обеспечивает снижение содержания коллоидов в сусле на 45%, пенообразующей способности на 57% и расхода олеиновой к-ты на 80%, а также улучшает качество прессованных и сухих хлебопекарных дрожжей и повышает их выход на 5,8%.

Из резюме автора

62521. Совершенствование технологии на Ефремовском заводе технического спирта. Ковалевский А. Ф., Спирт. пром-сть, 1957, № 8, 1—4

62522. Бататы как сырье для бродильной промышленности. Маэдзава, Окубо, Оно, Йосида (Maedza Tatsu, Okubo Masutaro, Ono Hideo, Yoshida Yutaka), Хакко кагаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 11, 427—431, 40 (японск.; рез. англ.)

При хранении измельченных бататов без доступа воздуха возникает молочнокислое брожение, при котором расходуется < 10% крахмала и создаются благоприятные условия для сохранения бататов в качестве сырья для спирт. произ-ва.

Г. Ошмян

62523. Регулирование pH сбраживаемой среды как средство сокращения расхода солода в спиртовом производстве. Жеребцов Н. А., Мальцев П. М., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 45—48

При сбраживании кукурузных заторов pH снижается

с 5,2 до 4,25, что вызывает существенную инактивацию  $\beta$ -амилазы и декстриназы и резкую инактивацию  $\alpha$ -амилазы. Повышение pH сбраживаемого затора щелачиванием создает условия к значительному сокращению расхода солода без ухудшения технологич. показателей зрелой бражки.

Из резюме автора

62524. Влияние активной кислотности на устойчивость амилолитических ферментов и выход спирта при сбраживании кукурузных заторов. Жеребцов Н. А., Мальцев П. М., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 49—55

Установлено, что для полноты гидролиза декстринов при сбраживании кукурузных заторов большое значение имеет активность  $\beta$ -амилазы,  $\alpha$ -амилазы и декстриназы (чем выше их активность, тем меньше потери несброженные декстрины). Измерение pH в интервале 5,2—4,2 приводит к существенной инактивации  $\beta$ -амилазы и декстриназы и к резкой инактивации  $\alpha$ -амилазы. Резкая инактивация  $\beta$ -амилазы и декстриназы наступает при pH 4,0  $\alpha$ -амилазы — при pH 4,5. Подщелачивание среды повышает устойчивость ферментов. Чем выше активная кислотность, тем больше несброженной мальтозы в зрелой бражке. pH 5,5—4,9 обеспечивает минимум несброженной мальтозы и максимум устойчивости амилолитич. ферментов и выхода спирта.

Из резюме автора

62525. О спиртовом сбраживании продуктов гидролиза кукурузного крахмала. Крайован, Калачевич (Neka iskustva alkoholnog vrenja škrobnih konvertata. Krajovan Vojislav, Kalačević Ivka), Kemija u industriji, 1957, 6, № 10, 304—306 (сербо-хорв.; рез. англ., нем.)

Приведены эксперим. показатели выработки спирта из продуктов гидролиза кукурузного крахмала, полученных с применением к-т, солода или плесневых культур, раздельно или совместно.

Г. Ошмян

62526. Производство спирта из кукурузы с использованием грибного препарата. Чэнь Тао-шань, Фэн-Чжэнь, Ху Юань-цзи, Гу Шань-ян (Хуасюэ шицзе, 1955, № 5, 205—209; № 6, 249—253; № 10, 458—462 (кит.))

62527. Об образовании сероводорода при спиртовом брожении, в частности при сбраживании ржаных заторов. Древе, Шпехт, Визенак (Über die Schwefelwasserstoffbildung bei der alkoholischen Gärung, im besonderen bei der Vergärung von Roggenmais. Drevs B., Specht H., Wiesenack R.), Branntweinwirtschaft, 1958, 80, № 6, 117—118, 120—123 (нем.)

Выявлена возможность образования  $\text{H}_2\text{S}$  под воздействием ферментов дрожжей при внеклеточном спиртовом брожении. Помимо азотистых в-в, заметное влияние на образование  $\text{H}_2\text{S}$  оказывают соединения Р. При повышении содержания  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в бражке с 16 до 500 мг/л содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в газах брожения возрастает с 5 до 64  $\mu\text{л}$ , а общего  $\text{H}_2\text{S}$  с 201 до 368  $\mu\text{л}$  бражки. Йодуксая к-та, NaF и о-фенантролин снижают кол-во образующегося при брожении  $\text{H}_2\text{S}$ , но при этом ингибируют действие дрожжей.  $\text{NaN}_3$  в кол-ве  $1,68 \times 10^{-3}$  моля/л бражки снижает содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в газах брожения с 153 до 0  $\mu\text{л}$ , а общего  $\text{H}_2\text{S}$  с 408 до 110  $\mu\text{л}$ , не влияя на активность дрожжей. При сбраживании ржаных заторов образуется меньше  $\text{H}_2\text{S}$ , чем при сбраживании пшеничных заторов. При осахаривании грибным солодом образуется несколько меньше  $\text{H}_2\text{S}$  в газах брожения, чем при осахаривании зерновым солодом. Кол-во засевных дрожжей не влияет на образование  $\text{H}_2\text{S}$ , тогда как при снижении pH среды с 5,3 до 4,0 кол-во общего  $\text{H}_2\text{S}$  возрастает с 1,3925 до 2,2824 мг/дл бражки.  $\text{H}_2\text{S}$  образуются в зерновом спирте-сырце.

Г. Ошмян

62528. Новые способы ректификации спирта. Гропер (Procédé noi de rafiner a spiritului. Gropret



Z.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 7, 6—7 (рум.)

Рассмотрены применяемые в РНР и СССР способы ректификации спирта-сырца с учетом показателей выхода и качества спирта-ректификата, потерь спирта при перегонке и производительности аппаратов.

Г. Опмян

62529. Изучение денатурированного спирта по проникаемости для коротковолновых излучений, измеримой при помощи электроспектрофотометра. Ниси (Nishi Nobuyoshi), Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1957, 15, № 10, 429—433 (японск.)

62530. О необходимости реформы спиртометрии в ПНР. Лер, Внуковский (O potrzebie reformy alkoholometrii w Polsce. Leeg W., Wnukowski W.), Normalizacja, 1957, 25, № 12, 626—631 (польск.)  
Рассмотрены действующие в различных странах положения о спиртометрии, обоснована необходимость пересмотра действующих в ПНР положений.

Г. Опмян

62531. Потери спирта при заполнении спиртовых резервуаров. Вальтер (Straty spirytusu na skutek dopełniania zbiorników. Walter Kazimierz), Przem. fermentacyjny, 1958, 2, № 1, 7—10 (польск.)

Описан способ расчета потерь спирта при заполнении резервуаров в результате вытеснения из последних насыщ. спирт. парами воздуха, с учетом показателей крепости спирта, упругости и т-ры паров. Вычислена годовая потеря безводн. спирта в кол-ве 249,5 дкл для ректификационной установки производительностью 450 000 дкл безводн. спирта-ректификата в год. Для снижения размеров потерь спирта рекомендуют присоединить все воздушники спирт. сборников к спирт. ловушке и одновременно уплотнить все соединения сборников согласно приложенным схемам. Г. Опмян

62532. Факторы на спиртоводочном заводе в городе Хиросима. Фуруми Тору, Сангё кикай, 1957, № 87, 20—22 (японск.)

62533. Эффективность перегонных и ректификационных аппаратов спиртовой промышленности. Стабников В. Н., Мелентьева И. С., Тр. Киевск. тех. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 137—143

Уточнены данные о среднем к. п. д. тарелок перегонных аппаратов спирт произ-ва. Определены значения числа единиц переноса (ЧЕП) для тарелок перегонных аппаратов спирт. пром-сти. Среднее ЧЕП одной многоколпачковой тарелки для кубовых аппаратов  $\approx 0,37$  и для ректификационных колонн непрерывного действия  $\approx 0,26$ .

Г. Н.

62534. Роль солнечного света в производстве ликеров. Вальтер (Sonnenbestrahlung und Liköre. Walter Erich), Alcohol-Ind., 1955, 68, № 15, 366—367 (нем.)

62535. Примеси, содержащиеся в джине. Фернандес (Componentes secundários do gin. Fernandes Haroldo G.), Rev. brasil quim., 1956, 42, № 250, 256, 258 Repr. Arquivos Bromatol. II 3—4 (порт.)

Исследованы образцы джина — ароматизированной 47—49° водки, приведены данные содержания летучих к-т, альдегидов и фурфурола.

К. Герцфельд

62536. Исследования гнилостных бактерий искусственного сака. Засев некоторых образцов искусственного сака гнилостными бактериями. Андо, Тедзука, Като, Судзуй, Китахара (Ando Tadahiko, Tezuka Nobuya, Kato Mikio, Shuzui Kisetsu, Kitahara Kakuo), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 11, 438—443, 41 (японск.; рез. англ.)

Изучен рост ряда видов *Lactobacillus* в искусств. саке в зависимости от его состава и кол-ва добавляемого к нему натурального сака.

Г. Опмян

62537. Изучение механизированного способа производства искусственного сака. Часть II. Обсуждение

условий культивирования глубинной культуры плесневых грибов. Иида, Носэ, Йосида, Миясакэ, Нихон дзёдо кёкай дзасси J. Soc. Brew., Japan, 1956, 51, № 4, 81—80 (японск.)

Установлено, что добавление к-ты ускоряет процесс осахаривания рисовой муки. Из испытанных препаратов наиболее пригодным для произ-ва сака оказался препарат *Asp. oryzae*, применение которого обеспечивает хороший вкус сака, но запах требует улучшения. Часть I см. РЖХим, 1958, 6161.

Ким Су Ен

62538. Производство этилацетата путем брожения. II. Оптимальные условия брожения. Баба, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, 34, № 2, 79—83, 83—84 (японск.)

Присутствие кислорода при произ-ве этилацетата (I) играет положительную роль, но излишнее его кол-во нежелательно. В качестве субстрата применяют р-ры сахарозы, глюкозы и этанола. Самым эффективным субстратом является этанол в конц-ии 3—4%. Дрожжевой экстракт и полипептон добавляют в качестве источника N. Из минер. солей применяют  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (0,2%) и  $KH_2PO_4$  (0,5%). Оптимальная т-ра процесса 25°. Оптимум pH 4,0—4,5 в начале брожения и 3,5—3,7 в конце. Часть I см. РЖХим, 1958, 55467.

Ким Су Ен

62539. Побочные продукты глициринового брожения. Поляк (Produkty uboczne przy fermentacji glicerynowej. Polak Feliks), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 8, 330—333 (польск.)

Рассмотрены химизм глициринового брожения, способы использования его побочных продуктов (уксусный альдегид, этанол,  $CO_2$  и глицириновая барда). Приводятся эксперим. данные по выработке уксуса из этанола, отгоняемого из глицириновой бражки. Добавлением в бражку  $CaCO_3$  наряду с  $Na_2SO_3$  можно увеличить кратность использования дрожжей с 4 до 9. Г. Опмян

62540. Опыт получения молочной кислоты первого сорта. Севастьянова М., За индустр. Рязань. Бюл. техн.-экон. информ., 1958, № 4, 16—17

Описана многопродуктовая технологич. схема произ-ва молочной к-ты (I) на Задубровском з-де. I, получаемую путем брожения, связывают извёстью с образованием лактата Ca, который в дальнейшем реагирует с  $H_2SO_4$ , давая вновь I.

Г. Н.

62541. Влияние высоты слоя сбраживаемого раствора мелассы на интенсивность процесса образования лимонной кислоты грибом *Aspergillus niger*. Журавлева Е. И., Гринфельд Д. Г., Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 44—52

Установлено, что при бесменном методе культивирования *Aspergillus niger* на мелассных средах наибольшая эффективность использования бродильных площадей и сахара мелассы достигается при высоте слоя сбраживаемого р-ра 12 см. Активность процесса достигает  $108 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$ , суточный съём лимонной к-ты за цикл достигает  $1850 \text{ г/м}^2$  при выходе 60% от введенного сахара. Перемешивание р-ра под пленкой гриба увеличивает выход к-ты и несколько сокращает расход сахара.

Из резюме авторов

62542. О влиянии цинка на лимоннокислое сбраживание растворов мелассы. Карклиньш Р. Я., Агафонова В. Ф., Паэгле А. К., Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 128—133

Лабораторными и заводскими опытами установлено, что добавление Zn в мелассные бродильные р-ры после обработки их  $K_4Fe(CN)_6$  при работе со штаммом 90 *Aspergillus niger* увеличивает съём лимонной к-ты с площади брожения на  $\sim 32,5\%$  и сокращает расход мелассы на  $\sim 21\%$ .

Из резюме автора

62543. Высота слоя сбраживаемого раствора как фактор интенсификации процесса получения лимонной кислоты с помощью гриба *Aspergillus niger*. Журавский Г. И., Терентьева О. Ф., Лясенкова

Е. Ф., Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 79—90

Установлено, что многосменный способ культивирования *Aspergillus niger*, практикуемый при сбраживании низкого (2 см) слоя сахарного р-ра, в 2—3 раза увеличивает выход лимонной к-ты по сравнению с односменным способом. Применение более высоких слоев сбраживаемых р-ров обеспечивает высокий уровень кислотообразования гриба, тормозящее действие продуктов жизнедеятельности снижается диффузией их по всей глубине р-ра. Применение высоты слоя р-ров при двухсменном методе > 5 см, а при односменном > 10 см повышает физиологич. активность мицелия и кол-во продуцируемой к-ты по сравнению с многосменным методом. Однако применение слоев > 8 см не всегда рационально, так как с увеличением высоты слоя р-ра может сократиться производительность бродильной камеры. В зависимости от возможностей произ-ва при повторном вовлечении в процесс недоброжеленного сахара почти одинаковый выход к-ты дают многосменный способ брожения на р-рах высотой 2 см, двухсменный на р-рах высотой 5 см, и односменный на р-рах высотой 8 см.

Из резюме автора  
62544. Приготовление посевного материала в производстве лимонной кислоты. Новоселова Л. В., Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 33—39

Установлено, что конидии *Aspergillus niger* длительно сохраняют жизнеспособность. Практически пригодны культуры, сохраняемые ≤ 2 лет. Споры, отделенные от мицелия, обладают большей жизнеспособностью по сравнению с культурой гриба и дают активный кислотообразующий мицелий даже после 10 лет хранения. Приготовление посевного материала (для произ-ва лимонной к-ты) в виде сухих спор решает вопрос о создании гарантийного его запаса. Из резюме автора

62545. Влияние на лимоннокислое брожение продуктов разложения сахаров, содержащихся в мелассе. Журавлева Е. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 134—141

Установлено, что мелассы (М) с повышенной цветностью при произ-ве лимонной к-ты (I) обычно дают более низкий выход, но нет полной зависимости сбраживаемости М от ее цветности. Обесцвечивание М активированным углем ухудшает ее сбраживаемость на ≤ 30%. Добавление меланоидинов также ухудшает сбраживаемость. Добавление карамелизованного сахара снижает сьем I. Добавление красящих в-в, извлекаемых из М углем, ускоряет рост пленки и повышает сьем I. По-видимому, уголь сорбирует в-ва, стимулирующие рост и кислотообразование *Aspergillus niger*.

Из резюме автора  
62546. Непрерывная кристаллизация в производстве пищевых кислот. Калугин П. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 12, 111—113

Описаны режим и аппаратура для непрерывной кристаллизации лактата Са и лимонной к-ты. Г. Н.

62547. О производстве пива. Маэр (On tap. The brewing industry. Maher Daniel), Notre Dame Techn. Rev., 1958, 9, № 2, 19—21 (англ.)

Краткое описание технологич. процесса пивоварения. С. С.

62548. Изменение азотистых веществ в процессе солодования некоторых сортов ячменей Украины. Томашевич В. К., Мальцев П. М., Тр. Киевск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 35—44

На лабор. установке (схема которой приведена) проведено солодование 5 сортов украинских ячменей, выращенных в различных районах. В исходном ячмене, в прорастающем семени (через 3, 5 и 7 суток) и в сухом солоде определяли фракции азотистых в-в (I) по схеме Бишопса. Найдено, что расщепление I в процес-

се солодования в значительной степени зависит от условий вегетации, и в меньшей — от сортовых особенностей ячменя. В условиях урожая одного года различные сорта ячменя мало отличаются по содержанию содерастворимого N в зеленом и сухом солоде, но значительно — по содержанию N гордеина и гвельтина, кол-во которых зависит от общего содержания N в ячмене. С возрастом I увеличивается и активность протеолитич. ферментов ячменя, но она отстает от увеличения кол-ва общего N. Поэтому в пределах одного сорта степень расщепления I при солодовании находится в обратной зависимости от содержания общего N в ячмене. Менее отчетливо эта зависимость проявляется при сравнении разных сортов ячменя. Общее содержание N в ячмене следует считать важнейшим показателем пивоваренных свойств ячменя различных урожаев. Наиболее пригодным для произ-ва солода является ячмень с умеренным содержанием общего N (1,8—2,0% на сухое в-во), несущественно изменяющимся в зависимости от условий произрастания. Из исследованных сортов этим требованиям удовлетворяет Уманский и Ганна Люсдорфская.

А. Емельянов  
62549. Новый подвал для хранения пива в Туборге (Дания). Пей-Расмуссен (New storage cellar at Tuborg. Pagh-Rasmussen Leif), Amer. Brewer, 1958, 91, № 2, 36—38, 63 (англ.)

Описаны особенности строительства и оборудования подвала, в котором установлено 88 алюминиевых танков емк. ~ 1311 гл каждый. Общая вместимость подвала с ранее оборудованными емк. ~ 370 000 гл. А. Е.

62550. Влияние варки хмеля на пену и белковую стойкость пива. I. Влияние состава сусла. Колбах, Эссер (Ueber den Einfluß des Hopfenkochens auf den Schaum und die Eiweißbeständigkeit des Bieres. I. Einfluß der Zusammensetzung der Würze. Kolbach P., Esser K.-D.), Wiss. Beilage «Brauerzeitung», 1958, 11, № 3, 31—36 (нем.)

Исследовано влияние содержания экстракта, коагулируемых белков и pH начального сусла на пено- (ПС) и белковую стойкость (БС) пива. Образцы пива, приготовленные из одинаково охмеленного сусла крепостью 3—18%, показали большие различия в отношении ПС и БС. Эти показатели возрастали с увеличением крепости сусла. Снижение в начальном сусле кол-ва высокомолекулярных белков (кипячением или обработкой деглутаном) ухудшило ПС при некотором улучшении БС пива. Появления помутнения на холоду несколько усиливается в присутствии коагулируемых белков, особенно альбумоз, осаждаемых MgSO<sub>4</sub>. Из сусла с pH 5—5,8 получено пиво с pH 4,2—4,5. В этих пределах не найдено влияния pH на ПС и установлено лишь незначительное влияние на БС пива.

А. Емельянов  
62551. Ускоренное брожение. Ирбон (Fermentation rapide. Urion M. E.), Brasserie, 1957, 12, № 135, 254—258 (франц.)

Обсуждены различные способы ускоренного сбраживания сусла, исключаяющие привкус «молодого» (невыдержанного) пива, обусловленный наличием алдегидов. Приведен пример опытной варки с уменьшением времени брожения до 9 дней, давшей стойкое пиво хорошего вкуса.

А. Емельянов  
62552. Опыты центробежной фильтрации пивного затора. Джамалов М. Д., Узб. химия ж., Узб. хим. ж., 1958, № 1, 81—88

При разделении заторов на сусло и дробину на центрифугах периодич. действия в лабор. (2900 об/мин, давление фильтрации ~ 0,3 атм) и заводских (1350 об/мин, давление фильтрации 0,66 атм) установлено, что при толщине слоя дробины 8—10 мм (в лабор. опытах) и 35 мм (в заводских опытах) спо-



рость отделения сусла составила 20—30 л/м<sup>2</sup>/мин. Кол-во извлеченных экстрактивных в-в равно 73—84,7%, кол-во сухих в-в в дробине 28—39%. Дополнительный фильтрующий слой (напр., из фильтпрессового холста) уменьшает кол-во муты в сусле, отделяемой центрифугированием. Полученные скорости центробежной фильтрации значительно превышают данные, опубликованные ранее (Мальцев П. М., Ройтер Н. М., Метюшев Б. Д. и др. Применение центрифугирования при получении пивного сусла. Труды КТИПП, 1951, № 11), что объясняется относительно меньшим кол-вом шелухи украинских ячменей, по сравнению с узбекскими ячменями. Скорость центробежной фильтрации уменьшается с увеличением степени дробления солода, но и в этих случаях она значительно превышает скорость фильтрации в фильттрационных чанах и на фильтпрессах. А. Емельянов

62553. Проверка пастеризации пива осветлением по Каррецу. Коттас (Nachweis der Pasteurisation von Bier mittels Carrezscher Klärung. Kottász J.). Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1958, 107, № 1, 56—57 (нем.)

Для проверки полноты пастеризации предлагается модификация метода Бау, основанного на определении активности инвертазы. Определение производят в 2 параллельных пробах пива (прокипяченной и некипяченной) с добавлением 20%-ного р-ра сахарозы. Для осветления вместо р-ра уксуснокислого свинца служит реактив Карреца, состоящий из 2 р-ров: 1) 60 г ZnSO<sub>4</sub> в 200 мл воды и 2) 30 г K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> в 200 мл воды, при смешивании которых образуется желатинообразный осадок, адсорбирующий коллоиды пива. Это способствует хорошему осветлению и быстрой фильтрации. Наличие инвертного сахара в некипяченой пробе, т. е. большая разница между углами вращения плоскости поляризации некипяченой и кипяченой пробы, указывает на непастеризованное пиво. Р. Залманзон

62554. Прибор для объективного измерения помутнения пива в бутылках. Торн, Бекли (Instrument for the objective measurement of haze in bottled beer. Thorne R. S. W., Beckley R. F.). J. Inst. Brew., 1958, 64, № 1, 38—46 (англ.)

Описанный прибор основан на определении фотоэлементом с запирающим слоем интенсивности рассеянного света в сравнении со светом от лампы, прошедшим через бутылку с пивом. А. Емельянов

62555. О точности и воспроизводимости данных количественного определения углеводов методом хроматографии на бумаге. Штёкли (Über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der quantitativen papierchromatographischen Kohlehydratanalyse. Stöckli A.), Schweiz. Brauer. — Rundschau, 1958, 69, № 4, 59—64 (нем.)

Рассмотрены основные источники ошибок при колич. хроматографии, анализе углеводов сусла и пива и способы их устранения. А. Емельянов

62556. К изучению морфологических и физиологических свойств некоторых кокковых бактерий, выделенных из пивоваренного производства. I—III. Клаузен (Zur Kenntnis der morphologischen und physiologischen Eigenschaften einiger in Brauereibetrieben frisch isolierter kokkenförmiger Bakterien. I—III. Clausen Martin), Schweiz. Brauer. — Rundschau, 1958, 69, № 1, 3—14; № 2, 28—38 (нем.)

I. Для изоляции кокков был применен новый метод: инфицированные кокками пробы пива или дрожжей обрабатывали 1,5%-ным р-ром двойной аммонийной фтористой соли. Настоящие «пивные кокки» не повреждаются при этой процедуре, в то время как все другие организмы отмирают. Из пива, семенных дрожжей, производственной воды, пивных бутылок, сусла

и другого материала выделено 16 штаммов кокков, которые исследовали по морфологич. и физиологич. признакам. Метод позволил установить наличие двух родов, названных *Pediococcus damnosus* (образуют в пиве только осадок) и *Pediococcus pernicius* (вызывают помутнение пива). II—III. Исследованы изменения в пиве вызываемые развитием кокков. На синтетич. питательных средах выращивали 16 штаммов кокков, выделенных из произ-ва. Найдено, что по морфологич. признакам, особенно по величине клеток и образованию соединений клеток, отдельные штаммы значительно отличаются друг от друга. Из 16 штаммов в пиве могут развиваться лишь 6. При этом они образуют или одну молочную к-ту или одновременно с нею этиловый спирт и другие к-ты. Некоторые штаммы расщепляют молочную к-ту. Кол-во и состав продуктов обмена в-в различны у разных штаммов. Хорошо сбраживаются гексозы и дисахариды, пентозы не являются подходящими источниками углеводов. А. Жвирблинская

62557. Бактериология пивоваренного производства. Рейнбоу (Brewing bacteriology. Rainbow C.), J. Inst. Brew., 1958, 64, № 2, 134—139 (англ.)

Рассмотрены специфич. свойства пива как среды, ограничивающей рост бактерий. Указано на значение в пивоварении *Flavobacterium proteus*, находящийся в дрожжах и пиве, реже встречающегося *Achromobacter anaerobium*, а также уксусно- и молочнокислых бактерий как наиболее опасных вредителей пива. Склонность пива к порче уксуснокислыми бактериями проявляется уже при затирании солода, при этом имеет значение наличие O<sub>2</sub>. Восстановители, напр. аскорбиновая к-та, редуктоны, подавляют жизнедеятельность этих бактерий. Рост молочнокислых бактерий и педиококков тормозится антисептич. в-вами хмеля только при большой конц-ии их. Применение антибиотиков находится в стадии изучения; установлено, что рост молочнокислых бактерий можно подавить добавлением небольших кол-в жирных к-т (C<sub>12</sub>—C<sub>20</sub>). А. Емельянов

62558. Новые конструкции оборудования варочных отделений. Главачек (Nové konstrukce varén. Hlaváček František), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 12, 270—272 (чешск.)

Описаны новые автоматизированные конструкции (К) варочных цехов и отдельных усовершенствованных аппаратов для цехов старого типа, представленные на выставке пивоваренного оборудования в Мюнхене. Заслуживают внимания следующие К. 1. Блок-варница (В) фирмы A. Ziemann — двух- или многопосудная, сконструированная в виде хорошо изолированного компактного блока, в котором варочные посуды уложены раздельно, одна над другой. Эта В дает большую экономию места, тепла и строительных материалов, а выхода сусла равны выходам лучших В обычной К. Управление осуществляется автоматически с одного места. 2. Гидроавтоматическая В системы Ленц, фирмы Steinecker, состоящая из дробилки, четырехгранной посуды со скошенным дном и круглого цедильного чана, установленных в одной плоскости. В этой В солод еще до дробления промывается и снова заливается водой для набухания. Во время размола в дробилке предусмотрен непрерывный ток воды, которая циркулирует между дробилкой и затормозным чаном. В снабжена автоматич. дистанционными приборами управления и контроля. 3. В башенного устройства фирмы Weigel-Werk с круглыми посудами, наложенными одна на другую, дает экономии транспортных и отопительных расходов. Наряду с новыми К В были представлены В обычного типа, но с автоматич. управлением, а также отдельные рас-пределительные и сигнальные доски, измерительные

и регулирующие приборы и другие усовершенствования отдельных этапов варочного процесса.

**62559.** Пастеризация пива в пластинчатых теплообменниках. Рандалл (Plate pasteurization of beer. Randall Edward R.), *Brewers, Digest*, 1957, 32, № 12, 59—61 (англ.)

Дано детальное описание составных частей и приведена схема непрерывно действующего пластинчатого пастеризатора, принятого для пастеризации пива в Норвегии и Дании. Изложен последовательный порядок операций по включению в работу и проведению процесса пастеризации. Рассмотрены общие требования к созданию оптимальных условий проведения процесса пастеризации пива.

**62560.** Винодельческая промышленность Молдавии. С. Светов

Александров Н. А. (Индустрия виниколэ а Молдовей. Александров Н. А.), *Градінэритул, виэритул ши винэритул Молдовей*, 1958, № 1, 41—43 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1958, № 1, 39—41 (русс.)

**62561.** Влияние микроэлементов на качество вина.

Череп И. И. (Вінригуриэ микроелементелор асупра-калитэций винулуй. Череп И. И.), *Градінэритул, виэритул ши винэритул Молдовей*, 1958, № 1, 43—44 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1958, № 1, 41—42 (русс.)

Виноматериалы из винограда, выращенного с применением орошения, макро- и микроудобрений, обладали недостаточной спиртуозностью (8,6 об.%) и повышенным содержанием титруемых к-т (10,9—11,0%). По вкусу они малоэкстрактивны и обладают излишней кислотностью. На дегустации наиболее высокую оценку получили виноматериалы из винограда, выращенного с применением гуминовой к-ты (7,7—7,9 балла).

**62562.** Применение эфиробразующих и пектинообразующих дрожжей в виноделии. Мосинашвили Г. И., *Виноделие и виноградарство СССР*, 1958, № 2, 6—9

Установлено, что эфиры, образуемые дрожжами *Z. Bailii*, *Z. euryticus*, *H. apiculata*, ухудшают качество вина и ускоряют их созревание и старение. Применение дрожжей *Z. Bailii*, *Z. euryticus* повышает содержание дубильных и красящих в-в. Указанные дрожжи можно успешно применять в комплексе с винными дрожжами. *H. apotata* ухудшают качество вина.

**62563.** Приготовление автолизатных виноматериалов длительной выдержкой на дрожжах. Цитович Н. Г., Шепелькова О. С., *Виноделие и виноградарство СССР*, 1958, № 2, 54—56

Установлено, что в условиях Узбекистана удлинение срока выдержки молодых шампанских виноматериалов на дрожжах ускоряет развитие хорошего букета и вкуса, не сообщает вину дрожжевых тонов и при должном уходе не приводит к бактериальным заболеваниям. Длительность выдержки на дрожжах связана с исходным содержанием в виноматериале азотистых в-в. Напр., для виноматериала Баян ширей, содержащего по окончании брожения 0,544 мг/л общего N, оптимальный срок выдержки на дрожжах 3,5 месяца, а для виноматериала Рислинг, содержащего 0,140 мг/л N, оптимальный срок 5 месяцев. Г. Н.

**62564.** Стабилизация вин в отношении кислого виннокислого калия. Уссельо-Томассе (La stabilizzazione dei vini nei riguardi del bitartrato potassico. Usseglio-Tomasset L.), *Riv. viticott. e enol.*, 1957, 10, № 9, 317—339; *Enotecnicò*, 1957, 8, № 11, 1, 5 (итал.)

На основании исследований растворимости кислого виннокислого калия (I) в водно-спирт. р-рах выведе-

на ф-ла для вычисления «произведения растворимости» (ПР) этой соли на основании мол. концентрации катионов и анионов при диссоциации. Приведены вычисленные значения ПР, pH и общего содержания винной к-ты в водно-спирт. р-рах, близких к вину, т. е. крепостью 10, 14 и 18° при t-ре 24°. ПР является величиной постоянной для определенной т-ры и определенной крепости водно-спирт. р-ра или вина. Значение ПР данного вина имеет большое практич. значение для стабилизации вина не только при 24°, но и при более низкой. Исследовали ПР I при —4° в водно-спирт. р-рах крепостью 10, 14 и 18° с прибавлением к ним 16% сахарозы и без нее. Зависимость между крепостью вина и ПР прямолинейна. Прибавление сахарозы несколько снижает ПР. Приведена таблица для определения кол-ва винной к-ты и калия, не дающих осадка в сухих винах крепостью от 6 до 18° при разных pH и —4°.

**62565.** Обработка и стабилизация полусухих вин.

Печев (Върху обработката и стабилизиратето на полусухите вина. Печев К.), *Лозарство и винарство*, 1958, 7, № 1, 22—25 (болг.)

**62566.** Белковые вещества вин. Сообщение III. Изучение растворимого белка винограда с помощью электрофореза на бумаге. Кох, Шван (Zur Kenntnis der Eiweißstoffe des Weines. III. Mitt. Papier-elektrophoretische Untersuchungen der löslichen Traubenproteine. Koch J., Schwahn H.), *Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch.*, 1958, 107, № 1, 20—24 (нем.)

Исследование показывает, что растворимые белки виноградного сусла и вина состоят из нескольких термоллабильных фракций и выеализуются (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при pH 5—6. При помощи электрофореза белки сусла и вина были разделены на 2 фракции, которые разрушаются при кратковременном нагревании. Казелгур и стерилизующее фильтрование не оказывают влияния на содержание белков. При брожении сусла по белому способу в вине содержатся обе фракции. При брожении на мезге этих фракций не обнаруживается, причина этого явления пока не ясна. Однако отсутствие растворимых белков в красном вине объясняет отсутствие белковых помутнений в этом типе вин, в силу чего можно думать, что растворимые белки являются причиной белковых помутнений белых вин. Сообщение II см. РЖХИМ, 1958, 30484.

**62567.** Опыт производства столовых полусладких вин. Монсеенко Д. А., *Виноделие и виноградарство СССР*, 1958, № 2, 52—54

Установлено, что виноматериалы для полусладких вин из винограда с 20—22% сахара при отсутствии холодильника следует готовить по второй (купажной) схеме. Сухие виноматериалы получать обычным способом. Виноградный сок консервировать 200—400 мг/л SO<sub>2</sub>. При переливах и хранении сок повторно сульфитировать для поддержания содержания 150 мг/л свободной SO<sub>2</sub>, а при t-ре хранения > 18—20° до 250—300 мг/л. Купаж производить за 30—40 дней до розлива. После купажа применять 30—40-дневную обработку (оклейка, фильтрация, термич. обработка). В перерывах между операциями t-ра хранения 10—13°. При розливе пастеризовать.

**62568.** Унификация методов анализа вин. Методы, принятые Международной конвенцией в Париже 13 октября 1954 г. Кортес-Наварро (Unificación de los métodos de análisis de vinos. Cortes Navarro Vicente), *Semana vitivinica.*, 1957, 12, № 543, 2—3; № 544, 6 (исп.)

Для определения содержания винной к-ты методом Клинг-Пено ее осаждают в виде рацемата Са, кол-во которого затем определяют оксидиметрич. методом.



Для быстрого определения винной к-ты ее осаждают в виде  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  в присутствии буфера при pH 3,5. Кол-во  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  затем определяют титрованием его водн. р-ра.

Г. Логинова  
62569. Алкалиметрическое определение свободной, связанной и общей сернистой кислоты в винах с помощью аппарата Либ — Пауль (Die alkalimetrische Bestimmung der freien, gebundenen und gesamten schwefeligen Säure mittels des Apparates von Lieb und Zacherl. Paul Franz), Mitt. Klosterneuburg, 1958, A8, № 1, 21—27 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для определения свободной  $\text{SO}_2$  добавляют к исследуемой пробе фосфорную к-ту, затем, без нагрева, пропускают через аппарат воздух в течение 15 мин. для перевода  $\text{SO}_2$  в поглотитель с 0,3%-ным р-ром  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Образовавшуюся  $\text{H}_2\text{SO}_4$  титруют 0,01 н.  $\text{NaOH}$ . Связанную  $\text{SO}_2$  определяют в той же пробе после удаления свободной  $\text{SO}_2$ , исследуемый р-р кипятят 12—15 мин., а затем поступают, как в первом случае. Общую  $\text{SO}_2$  определяют в отдельной пробе.

Н. Датунашвили  
62570. Ускоренное определение содержания сахара в шампанских ликерах. Дрбоглав Е. С., Виноделие и виноградарство СССР, 1958, № 2, 4—6

Модифицирован рефрактометрич. метод Вечера (Тр. Красnod. ин-та пищевой пром-сти, 1948, вып. 3). Определение содержания сахара сводится к определению рефракции рефрактометром РЛ и уд. веса денсиметром со шкалой 1,160—1,240 (для тиражного ликера) и со шкалой 1,240—1,320 (для экспедиционного). Пример. Уд. вес пробы тиражного ликера 1,188, рефракция 44,0. Содержание сахара =  $(44,0 - 3,7) \cdot 1,188 / 0,95 = 50,4\%$ . Уд. вес пробы экспедиционного ликера 1,245, рефракция 58,5. Содержание сахара =  $(58,5 - 5,0) \cdot 1,245 / 0,95 = 70,1\%$ .

Г. Н.  
62571. Виноградные водки и спирты. Белстедт (Some notes on brandy and spirits. Bellstedt F. H.), Wine, Spirit and Malt, 1958, 27, № 1, 13, 15—16 (англ.)

Описаны способы произ-ва виноградных водок и 96%-ного спирта.

Г. Опмян  
62572. Пути сокращения потерь при выдержке коньячного спирта. Маслов В. А., Виноделие и виноградарство СССР, 1958, № 2, 9—12

Опытами в трех спиртохранилищах с различной т-рой и влажностью воздуха установлена эффективность герметизации бочек для снижения потерь коньячного спирта при выдержке в дубовой таре. Г. Н.

62573. Экспресс-метод определения содержания сахара и экстракта в коньяках. Ткачук В. Ф., Виноделие и виноградарство СССР, 1958, № 2, 12—15

Разработан метод, основанный на зависимости уд. веса коньяка от содержания спирта и сахара. Г. Н.

62574. Использование двухкубовых аппаратов в коньячном производстве. Нутов Л. О., Малтабар В. М., Виноделие и виноградарство СССР, 1958, № 2, 49—51

Описаны устройство и способ эксплуатации двухкубовых перегонных установок большой мощности с укрепительной колонкой. Установлено, что лучшие спирты получены при отборе спирта-сырца из нижней части колонки, через боковую коммуникацию, с последующей фракционной перегонкой на шарантских кубах. Способ двойной перегонки особенно пригоден для получения коньячного спирта из виноматериалов гибридных сортов. По мощности одна двухкубовая установка заменяет шесть шарантских аппаратов, а расходы уменьшаются в три раза. Г. Н.

62575. Определение малых количеств метанола в р-ках. Ранков Г., Попов А., Йовчев А. (Върху определението на малки количества метилов алкохол в ра-

кии. Ранков Г., Попов А., Йовчев А.), Изв. хим. ин-т. Бълг. АН, 1957, 5, 291—320 (болг., рез. русск., нем.)

Пробу р-ка (5 мл) разбавляют водой до содержания 10% этанола, добавляют 0,25 мл фосфорной к-ты, 2 мл 3%-ного р-ра  $\text{KMnO}_4$ , взбалтывают, через 15 мин. прибавляют 1 мл щавелевой к-ты, снова взбалтывают и к прозрачному р-ру прибавляют 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3). После обесцвечивания добавляют 5 мл реактива Шиффа, выдерживают 3 часа при 30° и фотометрируют.

Из резюме авторов  
62576. Содержание метанола в р-ках и способ его удаления. Ранков Г., Попов А., Йовчев А. (Върху съдържанието на метилов алкохол в р-ките и един метод за отстраняването му. Ранков Г., Попов А., Йовчев А.), Изв. хим. ин-т. Бълг. АН, 1957, 5, 167—182 (болг.; рез. русск., нем.)

Р-ки, полученные дистилляцией вин или перебродивших мезги или выжимки, содержат метанол (I) (0,6—6,7 мл/л), образующийся при гидролизе пектина. Для удаления I р-ки кипятят в лабор. аппарате, снабженном стеклянной ректификационной колонной, в течение 3—8 час. при флегмовом числе со, затем собирают одну фракцию в кол-ве 5% обрабатываемой пробы. Содержание I уменьшается с увеличением длительности кипячения. Через 2,5—4,5 часа в р-ки остается <1 мл/л I. Для полного удаления I необходимо кипячение в течение 6—8 час. Для удаления I можно использовать имеющееся оборудование спирт. з-дов, несколько переконструировав его.

Из резюме автора  
62577. Улучшение качества плодовых и виноградных водок. Бойчинов (Подобрене на качеството на плодовата и гроздовата р-ки. Бойчинов А.), Лозарство и винарство, 1958, 7, № 1, 34—37 (болг.)

62578. Подразделение и идентификация ароматических веществ в отгонах вин. Сообщение II. Подразделение и идентификация высших спиртов. Фрей, Вегенер (Trennung und Identifizierung von Aromastoffen in Weindestillaten. II. Mitt. Trennung und Identifizierung der höheren Alkohole. Frey A., Wegener D.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1957, 105, № 2, 98—104 (нем.)

Разработана методика определения качеств. состава высших спиртов отгона вин путем их предварительного окисления и последующей идентификации полученных жирных к-т методом хроматографии на бумаге. Для предварительного удаления из исследуемой среды альдегидов к 100 мл образца добавляют 0,5—1,0 г хлоргидрат м-фенилендиамина и кипятят 30 мин. с обратным холодильником. Нейтр-цией, омылением и отгоном очищают спирты от сопутствующих им к-т и эфиров. Полученный отгон доводят до крепости спирта 30 об.% и экстрагируют хлороформом. Экстракт выпаривают при комнатной т-ре для удаления хлороформа, добавляют 20 мл р-ра хромовой к-ты (92 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 414 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 1 л воды), кипятят 10 мин. с обратным холодильником, отгоняют с водяным паром к-ты, нейтрализуют полученный отгон, выпаривают, подкисляют, экстрагируют серным эфиром и определяют к-ты методом хроматографии на бумаге (см. РЖХим, 1958, 34172). Более точные результаты и значительно быстрее получаются при замене хлороформа  $\text{CCl}_4$  и окисления спиртов в экстракте без предварительного удаления  $\text{CCl}_4$  по методу Аллена, Маркардта и Шидровича (J. Soc. Chem. Ind., 1902, 21, 815), разработанному для колич. определения высших спиртов. Описанным путем определены спирты с числом атомов С до 7. Исследованием головных, средних и хвостовых фракций отгона вин выявлено, что в головных фракциях содержится в основном эфиры этанола; в средних фракциях — большое кол-во

свободных высших спиртов и частично этерифицированных, особенно в первой половине данных фракций; в хвостовых фракциях — этиловые эфиры высших к-т.

Г. Опшнян

**62579. Физическая обработка минеральных вод и лимонадов и их характеристика.** Би хай н (Physikalische Behandlung von Tafelwässern und Limonaden sowie deren Kennzeichnung. Byhain Friedrich), Naturbrunnen, 1958, 8, № 3, 44, 46 (нем.)

Обсуждается допустимость сохранения узаконенных наименований натуральных минер. вод и лимонадов в случае электро-физ. обработки последних. Указывается, что такая обработка отражается на качестве показателей напитка.

Г. Опшнян

**62580. Исследования ароматических компонентов виноградной водки (II). Открытие некоторых компонентов сивушного масла методом хроматографии на бумаге.** Мураки (Muraki Hiroyuki), Хакко когаку дзасси J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 8, 293—297, 27 (японск.; рез. англ.)

Состав фракции сивушного масла виноградной водки исследовали методом распределительной хроматографии на бумаге. Обнаружены этиловый, пропиловый, бутиловый и амилловый спирты, метанол найден только в виде сложного эфира. Обнаружены свободные к-ты: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая и капроновая; к-ты  $C_7$ — $C_{10}$  также обнаружены, но не идентифицированы. Обнаружены этерифицированные к-ты: муравьиная, уксусная, масляная, валериановая, капроновая и  $C_7$ — $C_{10}$  к-ты; наличие пропионовой, лауриновой и пальмитиновой к-т не доказано. Не удалось обнаружить изомеров высших спиртов и к-т. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 30451.

Г. Опшнян

**62581. Приготовление эссенций и сиропов для лимонадов.** Кораль (Przygotowanie zapraw i syropów lemoniadowych. Koral Bolesław), Przem. fermentacyjny, 1958, 2, № 1, 30—32 (польск.)

Изложены основы приготовления эссенций и сиропов для произ-ва газированных вод.

Г. Опшнян

**62582 П. Способ обеззараживания.** Вейлер (Abtöten oder Hemmen von Mikroorganismen. Weiler Paul). Пат. ФРГ 949685, 27.09.56

Патентуется применение фильтрата культуры *Bacillus hirudinis* (ФК) в качестве антисептика или обеззараживающего средства против микроорганизмов брожения и гниения, а также плесневых грибов и патогенных микроорганизмов. Бактерии для посева выделяют из внешней или внутренней слизи пиявок и выращивают затем на средах из свежей крови (свиной или рогатого скота) с добавлением желатины. Предварительно среды стерилизуют на холоду парами эфира и хлороформа. Дезинфицирующее действие ФК заметно сильнее, чем непосредственное действие бактериальной культуры и помимо того ФК удобнее в применении. Обеззараживающие свойства ФК сохраняются после его термич. обработки. В зависимости от дозировок ФК задерживает развитие микроорганизмов или убивает их. ФК успешно применяют в бродильной пром-сти и при хранении картофеля и зерна.

Г. Опшнян

**62583 П. Средство для пеногашения.** Мядь (Środek do gaszenia piany. Miał Albin) [Goswinowicka Gorzelnia Przemysłowa]. Польск. пат. 36850, 20.01.56

Патентуется применение в спирт. произ-ве для пеногашения смеси сивушного масла с растительными и (или) животными жирами в соотношении 1:1:1. Сивушное масло используется многократно благодаря его выделению в процессе перегонки спирт. бражек.

Г. Опшнян

**62584 П. Способ очистки спиртов.** Стейц (Method for purification of alcohols. Steitz Alfred, Jr) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2783190, 26.02.57

Патентуется способ очистки спиртов (не содержащих альдегидов) от окисляемых  $KMnO_4$  примесей путем добавления к ним 0,01—1 вес.% воды. р-ра бисульфитных соединений (I) с pH 6—8. Очищ. спирт, крепостью 3—25 вес.%, подводится в среднюю часть 1-й колонны (K), в верхнюю часть которой потоком непрерывно поступают вода и р-р I. Смесь разб. спирта с I в свободной и связанной формах отводится из основания 1-й K в среднюю часть 2-й K, в верхней части которой отбирается очищ. спирт, 90—95% люттерной воды, содержащей I, направляется из основания 2-й K в 1-ую K, а остаток люттерной воды в канализацию. Р-р I действует в замкнутом цикле, а расходуемое кол-во I компенсируется систематич. вводом в систему дополнительного свежего р-ра I. K оборудованы дефлегматорами, конденсаторами и холодильниками и обеспечивают одновременную очистку спирта от головных и хвостовых примесей. Способ применим для очистки от окисляемых  $KMnO_4$  примесей любых спиртов, получаемых биохим. или хим. способами. Приведена схема перегонной установки.

Г. Опшнян

**62585 П. Способ очистки виски.** Боракс (Method of clarifying whiskey. Boraks Max G.) [Mr. Boston Distiller Inc.]. Пат. США 2787547, 2.04.57

Патентуется способ очистки выдержанного виски от примесей прогорклых масел и плесени. Виски переливают из бочек в танки, разбавляют дистил. водой до содержания 40—45% спирта, подогревают до 38—43°, добавляют гомогенизированное гидрированное растительное масло (лучше всего шортенинг, который содержит эмульгатор и потому хорошо смешивается с виски и удерживается в суспендированном состоянии до застывания), интенсивно размешивают при той же т-ре в течение 1 часа, охлаждают до —8—(—9)°, выдерживают в течение 15 час. (при этом застывший жир всплывает на поверхность), фильтруют и разливают в чистую тару. Очищ. виски сохраняет характерные вкус и аромат.

Г. Опшнян

**62586 П. Дозировочное устройство для насаивающегося фильтра.** Грезер, Дорикат, Лошер (Dosiervorrichtung für Anschwemmfilter. Graeser Hans, Doornkaat Fritz ten, Loscher Bernhard) [Seitz-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 966294, 25.07.57

Для равномерной подачи фильтрующих вспомогательных сред в фильтруемую жидкость, напр. кизельгура в пиво при его фильтрации, предлагается дозатор (Д) с устройством, обеспечивающим правильное и равномерное насаивание фильтра. Устройство состоит из насадки, расположенной в нижней части Д с выпуклым краем у отверстия, препятствующим плотному оседанию слоя кизельгура. Непосредственно за насадкой находится канал, соединенный с инжекционным штуцером, входящим в трубопровод с протекающим пивом. Этот трубопровод соединяет танк с пластинчатым фильтром. Над выпуклым краем насадки находится игольчатый стержень, двигающийся на шарнире, прикрепленном к боковой стенке насадки, и снабженный противовесом и пружиной. Лопастная мешалка Д, вращаясь, нажимают пружину и опускают иглу, которая проходит в отверстие насадки и прокачивает его. При освобождении пружины противовес поднимает иглу обратно. Этим устраняется закупорка или сужение отверстия и обеспечивается постоянство дозируемого кол-ва. Устранение толчков и изменений давления и уровня жидкости осуществляется смен.



регулирующим и распределяющим устройством. Приведены чертежи. Р. Залманзон

62587 П. Препарат, предотвращающий выпадение винного камня. Дюфо, Бинш (Produit oenologique anti-tartre) [Francois Duffau et Guy Binche]. Франц. пат. 1129067, 15.01.57

Патентуется метод применения циклич. дивинной к-ты (I), получаемой при медленном нагревании 5 ч. винной к-ты с 1 ч. воды до 170° без встряхивания. Конеч. р-ция наступает, когда отношение число омыления/кислотное число равно 1. Охладив до 120°, смесь переливают в металлич. сосуд для хранения без доступа влаги. I в дозах 10—20 г/л предохраняет вина от выпадения винного камня; ее применяют в виде водн. р-ров, которые могут храниться в темноте в закрытых сосудах 15—20 дней. Г. Валушко

62588 П. Производство игристого виноградного напитка (Procédé de fabrication d'une boisson pétillante de raisin-fruit) [Félix-Jules-Alexandre Vallée]. Франц. пат. 1136568, 15.05.57

Патентуется способ получения игристого слабоалкогольного напитка, содержащего 1—3° спирта, получаемого обрабатыванием виноградного сока в герметич. чанах, с последующим добавлением 13—25% какаого-либо другого ароматного плодово-ягодного сока, не подвергавшегося брожению (абрикосового, ананасного, земляничного, апельсинового или др.). Исходным сырьем может служить десульфитированный виноградный сок или разб. концентрат виноградного сока. Пример. Виноградный сок подвергают брожению в закрытом чане; сусло, содержащее 2,5° спирта, охлаждают до 0° для приостановления брожения; отделяют от дрожжевого осадка декантацией, центрифугированием или фильтрованием; в другом закрытом чане смешивают с соком, добавляемым в кол-ве 5%; фильтруют на пластинчатом фильтр-прессе; разливают в бутылки на разливочных машинах, применяемых для розлива пива или газированных напитков; укуоривают; пастеризуют 20 мин. при 70°. Т. Сабурова

См. также: Ферментативные процессы при солодо-ращении 24066Бх.

## ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редаторы А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович

62589. Симпозиум по вопросу микробиологического исследования пищевых продуктов 30 апреля 1957 г. в Детройте. Апплман (Symposium on problems in the microbiological analysis of foods. Appleman Milo Don, Bacteriol. Revs, 1957, 21, № 4, 241-244 (англ.))

62590. Сохранение урожая сельскохозяйственных культур. О'Каллахэн (Crop conservation practice. O'Callaghan J. R., Engineering, 1957, 184, № 4782, 566—568 (англ.))

Описаны способы сушки свежесобранного зерна, хранения картофеля и скошенной травы в климатич. условиях Англии. С. Светов

62591. Тенденции развития холодильной обработки пищевых продуктов. Эрбу (Utvikling og tendenser i norsk fryserinaering. Erbo Torstein, Norsk fryserinaering, 1958, 10, № 2, 1, 3, 5, 7, 9, 13 (норв.))

62592. Симпозиум по стерилизации пищевых продуктов. (Food sterilization. (Symposium) Montreal branch Canad. Inst. Food Technol. № 8).—, Canad. Food Inds, 1957, 28, № 11, 15—22 (англ.))

62593. Конференция по вопросам консервирования пищевых продуктов (Food preservation conference), Refrig. Engng, 1958, 66, № 3, 50, 68, 70, 72, 74, 76—77 (англ.)

62594. Консервирование пищевых продуктов облучением. Ворсек (Konservierung von Lebensmitteln durch Strahlen. Worseck M., Berliner und münchener tierärztl. Wochenschr., 1958, 71, № 1, 11—15 (нем.; рез. англ.))

Обзор. Библ. 12 назв. А. П.

62595. Способы консервирования пищевых продуктов. Василев (Съхраняване на хранителни продукти. Василев Л.), Техника (Бълг.), 1958, 7, № 1, 32—34 (болг.)

Обзор. Библ. 8 назв.

62596. Консервирование пищевых продуктов. 1—5. Литтлджон (Some aspects of food canning—1—5. Littlejohn G. S., Indian Food Packer, 1957, 11, № 5—6, 7—9, 17; № 7, 9—10, 22; № 8, 21, 23; № 9, 13—14; № 11, 5—6 (англ.))

62597. Ввешивание и автоматический контроль в пищевой промышленности. Маутнер (Mjerenje i automatska kontrola u prehranbenoj industriji. Mautner Mihailo), Tehnika, 1957, 12, № 3, Prehranbena ind., 11, № 3, 33—37 (серб.-хорв.; рез. нем.)

На конкретных примерах показана необходимость автоматич. контроля и регулирования процессов произ-ва в пищевой пром-сти и отмечены требования, которые должны быть предъявлены к контрольно-измерительной аппаратуре. Описано применение контрольно-измерительных приборов для контроля процесса непрерывной рафинации растительных масел и животных жиров, при стерилизации в автоклавах, в сахарном произ-ве.

62598. Изучение изменений содержания l-аскорбиновой кислоты в процессе кулинарной обработки пищевых продуктов. Сайто (Saito Yoshie), Эйё то сёкүе, J. Japan. Soc. Food and Nutr., 1958, 10, № 4, 209—214 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что сырые продукты, подготовленные для приготовления блюд японской и европейской кухни, содержат соответственно 54 мг (в дневной порции) и 82 мг l-аскорбиновой к-ты (I), а потери I в процессе обработки составляют соответственно 36 и 29%. Приведены данные, характеризующие содержание I в сырье и различных блюдах из него.

Из резюме автора  
62599. Изменения различных жиров и масел и их модификаций в процессе жарения. Беннион, Ханнинг (Effect of different fats and oils and their modification on changes during frying. Bennion Marian, Hanning Flora), Food Technol., 1956, 10, № 5, 229—232 (англ.)

При обжаривании картофеля свиной жир (СЖ) с добавлением в него моноглицеридов (М) дымил при более низкой т-ре, чем контрольный. Так, при отсутствии М в СЖ появление дыма отмечалось при 214—211°, в присутствии 2% М при 165—181°, 4% М при 145—171° и в присутствии 6% М при 140—159°. На кол-во жира, адсорбируемого обжариваемым продуктом, введение М влияния не оказывало. Присутствие в СЖ 0,5% антиоксидантов (пропилгаллата, бутилоксианизола, лимонной к-ты в пропилентгликоле) несколько задерживало увеличение кол-ва перекисных соединений при жарении, но не отражалось на образовании в жире свободных жирных к-т и не снижало т-ры появления дыма. Аналогичные выводы получены и при жарении оладий. В. Мазюкевич

62600. Колебания в оценках качества пищевых продуктов при органолептических испытаниях их в обычных условиях принятия пищи. Периям, Гатман (Variation in preference ratings for foods served at meals. Peryam David R., Gutman Norman J.), Food Technol., 1958, 12, № 1, 30—33 (англ.)

Проведены органолептические испытания апельсинового сока при потреблении его в нормальных условиях

приема пищи военнослужащими в казарменных столовых. Испытания показали, что между средними групповыми оценками (из ~30 индивидуальных оценок) наблюдаются значительные колебания; таким образом оценка, установленная по результатам одного испытания такого типа, не может считаться надежной. Изучение влияния 5 различных факторов на колебания в оценках показало, что влияние: а) состава группы испытуемых (по ~30 человек в 9 столовых) и б) времени приема пищи (завтрак, обед, ужин) — значительно; влияние: в) формы опросной анкеты, г) дня проведения испытаний (понедельник, среда, пятница) и очередность недели испытаний (1, 2, 3-я) — незначительно. Опыт проведенных испытаний и результаты его могут быть использованы при планировании и организации аналогичных предварительных испытаний (после проведения испытаний в лабор. условиях) на вновь вводимые предметы питания.

С. Светов

**62601. Применение хроматографического метода к анализу продуктов и вспомогательных материалов пищевой промышленности.** Стручкова Л. И., Лордкипанидзе Н. А., Недобора А. Ф., Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 47—52

Показана возможность определения Cu и Pb в пищевых продуктах и полуде методом предельного разбавления с последующим получением осадочных хроматограмм на осадочно-хроматографич. колонке с безводн.  $Al_2O_3$  в качестве носителя и рубеноводородной к-той (для Cu) и бихроматом K (для Pb) в качестве осадителей. Предварительно на чистых р-рах азотнокислых солей Cu и Pb был определен открываемый минимум, путем последовательного разбавления и обнаружения на колонке. Для Cu открываемый минимум составляет 0,00005, а для Pb — 0,0001 г-экв/л. Присутствие Zn и Sn не мешает определению.

Г. Н.

**62602. Применение хлористого трифенилтетразолия для определения микробной флоры.** Шёнберг (La ricerca del coli mediante il cloruro di trifeniltetrazolio. Schoenberg), Latte, 1957, 31, № 2, 129 (итал.)

Описан метод быстрого определения бактерий группы *Coli aerogenes*, *Bact. proteus*, *Bact. pyocyanus* в воде, молоке и других пищевых продуктах с помощью хлористого трифенилтетразолия (I). В присутствии бактерий I восстанавливается, давая в-во розового цвета. В качестве питательных сред используют бульон или агар, к последнему добавляют 0,5%-ный р-р лактозы.

А. Марин

**62603. Новый простой способ определения бензойной кислоты в пищевых продуктах.** Шпаныяр, Кевен, Кисел (Ein neues einfaches Verfahren zur Bestimmung von Benzoesäure in Lebensmitteln. Spanyár P., Kevei E., Kiszal M.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch., 1958, 107, № 2, 113—124 (нем.)

Определение бензойной к-ты (I) основано на р-ции Яновского, показавшего, что при нитровании I образуется 3,5-динитробензойная к-та, дающая с ацетоном в присутствии NaOH голубовато-фиолетовое окрашивание. Изучено влияние кол-ва нитрующей смеси, т-ры и длительности нитрования, метода извлечения I и других факторов на интенсивность окраски. Способ предназначен для анализа пищевых продуктов с малым (< 10%) и большим (> 10%) содержанием сахара и различным содержанием жиров и белков. Для колич. определения I, извлеченной эфиром, предварительно строят калибровочную кривую. Колориметрируют фотометром Пульфриха с фильтром S 57 при толщине слоя 0,5 см. Средняя величина ошибки при анализе пищевых продуктов  $\pm 2-6,8\%$ .

Б. Кафка

**62604. Жиры продуктов переработки пшеничной муки.** Мори (Mori Hideo), Эйё то сёкурё, J. Japan. Soc. Food and Nutrition, 1957, 9, № 5, 52—53 (японск.) Изучение содержания и состава жиров хлеба и мучных кондитерских изделий.

**62605. Установка для дистанционного контроля температуры зерна в складах.** Пономарев В., Мукомольно-элеват. пром-сть, 1958, № 4, 10

Приведено описание установки ДКТС-6 (Клевского з-да электрприборов), схемы размещения термометров и распределительных шкафов в типовом зерновом складе и соединения измерительного комплекта. Диапазон измерения т-ры от  $-30$  до  $50^\circ$ . Точность  $\pm 2,5^\circ$ .

А. Емельянов

**62606. Объемный метод определения воды в зерне реактивом Карла Фишера.** Зейбель (Methodik der maanalytischen Bestimmung des Wassers in Getreide mit Karl-Fischer-Lösung. Seibel W.), Getreide und Mehl, 1958, 8, № 1, 1—4 (нем.)

Реактив Карла Фишера (РФ) состоит из р-ра йода и  $SO_2$  в смеси пиридина с метанолом. Этот реактив взаимодействует с водой по р-ции  $SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2HI$ . Определение кол-ва воды титрованием ведут в условиях, препятствующих доступу атмосферной влаги, для чего применяют спец. аппаратуру. Титр РФ устанавливают прямым титрованием 50—150 мг воды. В среднем 1 мл РФ соответствует 3 мг воды. Титрование рекомендуют проводить электрометрич. методом, погружая в испытуемый р-р два платиновых электрода, которые поляризуются при напряжении 15—20 в. РФ выпускают в виде 2 р-ров: р-р А (пиридин +  $SO_2$ ) и р-р В (йод в метаноле). Перед титрованием смешивают равные объемы этих р-ров. Зерно пшеницы (30 г) измельчают так, чтобы 90% проходило через сито с ячейками в 1 мм. Колбу ополаскивают метанолом, сушат при  $130^\circ$  и охлаждают в эксикаторе. Навеску (5 г) помещают в колбу, присоединяют колбу к титровальному прибору, медленно приливают РФ до появления желтовато-бурой окраски, при помешивании доводят т-ру р-ра до  $45-50^\circ$  и снова приливают РФ до конца р-ции, т. е. до того момента, когда гальванометр в течение 5 мин. будет показывать постоянную максим. отклонение стрелки. Титр РФ проверяют ежедневно.

Б. Кафка

**62607. Уничтожение вредителей зерна в вакуум-сушилке.** Кремер (Schädlingsvernichtung im Vakuum-Trockner. Kremer M.), Mühle, 1958, 95, № 13, 170 (нем.)

При сушке зерна в вакуум-сушилке одновременно уничтожаются находящиеся в нем вредители и устраняются затхлый запах. Факторами, обуславливающими это действие, являются нагрев и увлажнение за счет воды, выделяющейся при сушке зерна. Дополнительное увлажнение при этом не требуется. Сушка зерна при низких т-рах не влияет на его хлебопекарные свойства и всхожесть. В обработанном предложенным способом зерне после 16-дневного хранения никаких признаков вредителей обнаружено не было. Для партий зерна, не подлежащих сушке, этот метод дезинсекции не рекомендуется. Приведен схематич. чертеж сушилки.

Н. Смолкин

**62608. Выработка крупномерной перловой крупы на заводе № 8 в Риге.** Абрам А., Мукомольно-элеват. пром-сть, 1958, № 4, 18—19

Приведены технологич. схема произ-ва ячневой и перловой крупы, характеристика продукта и данные о производительности.

А. Емельянов

**62609. Двухдековый просорушальный станок.** Хабеев Л., Киселев А., Губарев А., Мукомольно-элеват. пром-сть, 1958, № 4, 16—17

Приведено описание и чертеж станка конструкции Н. А. Соймина производительностью 2,6—2,7 т/час.



применяемого на Воронежском крупозаводе для выработки шлифованного пшена, а также соображения о целесообразности применения этого станка для переработки гречихи и сравнительные схемы шелушения проса и гречихи с применением обычных вальцовых и двухдековых станков. А. Емельянов 62610. Шлифовально-полировальная машина для пшена. Соловьев М., Мукомольно-завед. пром-сть, 1958, № 4, 18

Описание и схема шлифовально-полировальной машины для пшена, изготовленной на Воронежском крупозаводе по предложению Соловьева М. и Соймива Н. В. В машине использован барабан из дискового трипера. Она состоит из вальцового барабана, чугунных дисков, залитых наждачной массой (из наждака, каустич. магнезита и плавяного хлористого магния), дисков, обшитых фетром, щеток, приемного и выпускного устройства и гонок, прикрепленных к дискам. Мучка выделяется в аспирационном канале. При работе на этой машине снижается содержание зародыша в пшене с 75 до 24,6%, жира с 3,5 до 1,48%, необрушевых зерен с 0,41 до 0,18%. Кол-во дробленого ядра повышается с 0,4 до 1,62%, мучки с 0,34 до 1,92, лузги с 0,015 до 0,09%. Производительность машины 4 т/час. А. Емельянов 62611. Ускоренный метод определения зольности муки. Тришин Ф. И., Водатурский Г. А., Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1958, № 1, 113—116

Проведены сравнительные определения зольности различных образцов муки озолением без ускорителей и с ускорителями, на основании которых предложено проводить озоление муки с  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , которое при 700—750° продолжается  $\leq 60$  мин. Приводится пропись предлагаемого метода. А. Емельянов 62612. Контроль за влажностью воздуха на мельницах. Кун (Le contrôle de l'humidité de l'air dans les minoteries. Kuhn Carl), Bull. Ecole franç. meunerie, 1957, № 161, 225—227 (франц.)

Для быстрого определения относительной влажности воздуха предложен гигроскоп, состоящий из листиков гидратцеллюлозы, пропитанных р-рами солей (состав их не указан), изменяющих цвет в зависимости от степени влажности воздуха. Последнюю определяют сравнением цвета индикаторных листочков с эталонами. Чувствительность метода 2—3% в пределах 30—80% относит. влажности воздуха. А. Е. 62613. Регистрирующий прибор для характеристики водно-мучных болтушек. Андерсон, Ланкастер (Recording apparatus for measuring some mixing characteristics of flour-water batters. Anderson R. A., Lancaster E. B.), Cereal Chem., 1957, 34, № 5, 379—388 (англ.)

Описана конструкция прибора, регистрирующего изменения нагрузки мотора при замешивании водно-мучной болтушки (Б). Результаты его применения при исследовании влияния кол-ва и качества белков муки и соотношения муки и воды на свойства Б показали, что густота Б увеличивалась с повышением содержания белка и со снижением кол-ва воды в смеси. Конфигурация кривых в обоих случаях была различной. Авторы рекомендуют применять этот прибор для исследований процесса разделения крахмала и клейковины пшеничной муки при непрерывном замешивании водно-мучной Б. Приведены фотоснимки и электрич. схема прибора, а также кривые исследований. В. Базарнова 62614. Сравнительная оценка твердых сортов пшеницы на макаронные качества. Самсонов М. М., Жарова Е. Н., Информ. бюл. Гос. комис. по сортоиспыт. с.-х. культур при М-ве с. х. СССР, 1958, № 1, 24—37

Приведены дополнительные данные к статье, опубликованной в РЖХим, 1957, 75941. Дана характеристика макаронных качеств (содержание сырой клейковины и прочность макарон на излом) различных сортов яровой твердой пшеницы, а также их сравнительная оценка в зависимости от районов произрастания. А. Емельянов

62615. Основные качественные показатели муки, хлеба и макаронных изделий в Италии. Лукьянов В. В., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 3, 44—46

62616. Влияние химической обработки муки на содержание витаминов в хлебе. Шулеруд (Chemische Mehlbehandlung und ihre Einwirkung auf die Vitamine der Gebäcke. Schulerud A.), Brot und Gebäck, 1958, 12, № 4, 76—77 (нем.)

Исследования проведены с образцами шведской (70%) и норвежской (80%) пшеничной муки, к которым добавляли (мг на 1 кг муки): 2,6 аневрина, 0,75 рибофлавина и 26 никотиновой к-ты, не добавляя и добавляя одновременно бромат калия в кол-ве 5 г на 100 кг муки. В хлебе, выпеченном из этих образцов муки, определяли, кроме указанных витаминов, пиридоксин и витамин Е (в норвежском хлебе). Установлено, что бромат калия не вызывает разрушения этих витаминов при выпечке хлеба. А. Емельянов 62617. Возбудители кислотного брожения теста. Шпихер (Die Erreger der Sauerteiggärung. Erste Isolierungsversuche. Spicher Gottfried), Brot und Gebäck, 1958, 12, № 3, 56—63 (нем.)

На основании исследования свойств бактерий, выделенных из 13 образцов ржаных заквасок, показана возможность проведения более четкой классификации этих микроорганизмов по способности образовывать ими различные виды сахаров и другие в-ва. Выделенные кислотообразующие бактерии отнесены автором к 5 видам: *Lactobacillus delbrückii*, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus leichmannii*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus fermenti*. Н. Смоляна 62618. Влияние дрожжей на образование аромата в хлебе. Бейкер (The effects of yeast on bread flavor. Baker John C.), Baker's Digest, 1957, 31, № 5, 64, 66, 68, 79 (англ.)

Исследовано образование структуры и аромата в тесте и хлебе: 1) при варке в горячей воде при различной т-ре бездрожжевого и дрожжевого небродившего и выброженного теста; 2) при электроконтактной выпечке бескоркового хлеба и 3) при выпечках хлеба в обычных печах. Установлена связь между ароматом хлеба и образованием структуры и корки. В бездрожжевом и небродившем тесте отмечено очень слабое образование аромата. В процессе брожения под действием дрожжей образуются ароматич. продукты брожения. Кол-во их в хлебе зависит от продолжительности брожения, структуры теста и хлеба и т-ры выпечки, влияющей на скорость коркообразования. При сокращенном брожении образуется мало в-в, составляющих аромат хлеба; избыточное брожение вследствие излишнего действия дрожжей на аминные группы белков снижает меланоидинообразование в процессе выпечки. Рекомендуется хорошо выбраживать тесто и держать высокую т-ру в печи, чтобы потемнение корки произошло раньше, чем улетучатся все находящиеся внутри мякиша ароматич. в-ва. Также рекомендуется быстрое охлаждение хлеба замораживанием, при котором альдегиды из корки перемещаются в центр и поглощаются мякишем. Отмечено отсутствие аромата в хлебе, приготовленном на разрыхлителях при сокращенном брожении. В. Базарнова 62619. Размножение микроорганизмов заквасок и кислотообразование при непрерывном ведении процесса. Рорлих, Штегеман (Über Vermehrung

der Sauerteigorganismen und die Säurebildung im Verlaufe der Teiggärung bei diskontinuierlicher Führung. Rohrlich M., Stegemann J.), Brot und Gebäck, 1958, 12, № 3, 41—56 (нем.)

Кислотообразующую способность и скорость размножения бактерий (Б), выделенных из хлебных заквасок и других пищевых субстратов, проверяли на заторах из ржаной муки, а также на заторах с добавками ржаных отрубей, мела и витаминизированных дрожжей. Активность Б оценивали по кислотности, pH и величине отношения кол-ва молочной к-ты (I) к уксусной (II). Кроме того, выделенные штаммы молочнокислых Б проверяли на тесте из ржаной муки. Из теста, приготовленного на сброженных заторах, получали хлеб нормального качества. Рост числа Б и дрожжевых клеток прекращался при достижении определенного значения pH, которое названо критическим, когда тесто становилось спелым. Добавление в затор мела тормозило снижение pH, и Б получали время для образования дополнительной генерации. Внесение в затор витаминизированных дрожжей приводило к дополнительному делению клеток Б. Положительное действие мела и витаминов, содержащихся в дрожжах, суммируется. Показано, что при непрерывном приготовлении теста на заквасках имеется тенденция к повышению содержания в субстрате I, так как крит. величина pH для истинных молочнокислых Б находится несколько ниже (4,2), чем для Б, образующих наряду с I и летучие к-ты (pH 4,0). Величина отношения I к II зависит от консистенции теста и его т-ры. На величину соотношения кол-ва дрожжевых клеток и Б сильнее влияет кол-во закваски, внесенной в тесто. Н. Смолина

**62620. Изучение непрерывного кислого тестоведения.** Шульц, Штефан (Untersuchungen über die kontinuierliche Sauerteigführung. Schulz A., Stephan H.), Brot und Gebäck, 1958, 12, № 2, 22—27 (нем.)

Опыты непрерывного тестоведения в силосах, проведенные в производственных условиях, установили влияние т-ры брожения на состав микроорганизмов кислого теста. Соотношение кол-ва дрожжей и бактерий при 25° равнялось 1:8, при 30° 1:14, при 35° 1:100, т. е. при 35° получали тесто, практически не содержащее дрожжей. Колебания кол-ва бактерий, особенно значительные в пределах 35—30°, оказывают большое влияние на кислотность теста. Кол-во летучих к-т снижается с повышением т-ры брожения. При более длительном тестоведении в силосах кол-во уксусной к-ты в хлебе уменьшается и вкус его ухудшается. Хлеб, приготовленный из теста, выбродившего при 35°, менее ароматичен, чем полученный из теста, сброженного при 25°.

А. Емельянов  
**62621. Новые способы приготовления бесклейковинного хлеба.** Фукс (Neue Wege zur Herstellung kleberfreier Gebäcke. Fuchs K.), Bäcker und Konditor, 1958, 12, № 3, 11—14 (нем.)

Показана возможность выпечки хлеба из муки (крахмала) без клейковины с заменой последней набухающими в-вами. Определена пригодность для этого Na-гликолята целлюлозы, натриевой соли целлюлозо-глицероловой к-ты, оксидиленметилцеллюлозы, ржаного и пшеничного набухающих крахмалов. Для больных, из диеты которых исключена клейковина (напр., при заболевании сире), лучше всего подходит хлеб из кукурузной муки с добавлением в качестве набухающего в-ва кукурузного крахмала. Хорошие результаты получены также в опытных выпечках хлеба из гороховой, соевой, рисовой, ячменной, просяной, овсяной муки с добавлением крахмала.

А. Емельянов  
**62622. Требования, предъявляемые к поваренной соли, применяемой в производстве хлебо-булочных изделий.** Пейдж (Baker's salt. Its uses and func-

tions. Page J. M.), Baker's Digest, 1958, 32, № 1, 22—26 (англ.)

**62623. О возможности оценки качества ржи.** Рорлих (Möglichkeiten zur Beurteilung der Roggenqualität. Rohrlich M.), Mühle, 1958, 95, № 14, 189—190 (нем.)

При одновременной оценке качества ржи тремя методами (по амилограммам, цветной р-ции на  $\alpha$ -амилазу и кол-ву мальтозы) (см. РЖХим, 1958, 23054) предложено давать общую балльную оценку как сумму баллов этих показателей. Каждому из них присваивается 4 балла: от 0 до 3; высшая общая оценка ржи, следовательно, равна 9 баллам. •Напр., при макс. вязкости 410 ед. амилограммы, желтому окрашиванию в течение 90 мин. и содержанию мальтозы 3,5% (в сухое в-во) при 27° дается 3 + 3 + 3 = 9 баллов. Приведены диаграммы качеств. оценки ржи урожая 1957 г. (ФРГ) по этой системе. Предложена простая проба для определения качества ржи: суспензию 5 г тонко размолотой ржи в 10 мл дистил. воды нагревают при помешивании 30 мин. при 70°. Этим почти полностью инактивируют  $\beta$ -амилазу;  $\alpha$ -амилаза остается активной. Суспензию быстро охлаждают, прибавляют к ней 1 мл 2 н.  $H_2SO_4$  для инактивации  $\alpha$ -амилазы, фильтруют; 5 мл фильтрата разбавляют 10 мл  $H_2O$  и добавляют 5 мл 0,001 н. J. При соответствии ржи 9 баллам наблюдают темно-синее окрашивание; красное, красно-коричневое и желтое окрашивания соответствуют более низкой оценке.

А. Емельянов  
**62624. Быстрый анализ определения жира в эмульсиях, применяемых в кондитерской и хлебопекарной промышленности.** Мунтони, Чезари (Analisi rapida di prodotti per pasticceria e panificazione a base di grassi emulsionati. Muntoni F., Cesari Adriana), Rend. Ist. super. sanità, 1957, 20, № 9—10, 979—986 (итал.; рез. англ., нем., франц.)  
Описан метод одновременного определения содержания жира и сахара в эмульгированных продуктах, применяемых в кондитерской и хлебопекарной пром-сти. Жир растворяется в  $n$ -гексане, в то время как вода поглощается безводн.  $Na_2SO_4$ . Сахар, осевший с  $Na_2SO_4$ , определяют поляриметрически после отделения его растворением в 80° спирте. Присутствие эмульгаторов типа стеаратов глицерина не затрудняет анализа.

В. Бааэрова  
**62625. Приготовление бисквитных тортов на поточной линии.** Аблкаромов З. А., Бойчун А. В., Островский В. М., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 3, 28—30

**62626. Полуавтомат марки ЗКБ для заправки круглого печеня в пачки.** Черноиванник А. Я., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 2, 16—17  
Описана конструкция полуавтомата для заправки круглого печеня в пачки длиной 152—182 мм. Производительность 3000 пачек/час. Полуавтомат состоит из подающего устройства, завертывающей станции, 2 марочных станций и отводящего транспортера. Г. Н.  
**62627. Перспективы шоколадного производства.** Кох (Die Zukunft der Schokolade. Koch J.), Gordian, 1958, 57, № 1374, 16—18 (нем.)

В связи с ростом цен на бобы какао и масло какао расширяется произ-во различных заменителей, что ухудшает качество шоколада.

Б. Кафля  
**62628. Бобы какао Бельгийского Конго.** Химическое изучение бобов. Влияние ферментации на составные части бобов. Нейринкс, Стрюленс (Le cacao du Congo belge. Etude chimique des fèves. Action de la fermentation sur les constituants. Neirinx G., Struelens H.), Bull. agric. Congo Belge, 1957, 48, № 6, 1445—1464 (франц.; рез. флам.)

Исследовали товарные полноценные и дефектные бобы какао в процессе ферментации и после сушки

ферментации, окраске с в-вами, по сортам и ментированной, выше, чем ферментации. Спирт, ободочек, способств. в-вами и свободны и митриг. ние  $NH_3$ . ток фер. ствие не. обрабыв. теобром. в товар. лется от. в-в связ. до ферм. кислотн. вая pH

62629.

сузле. мой и. Пла. фермент. Estud. sacao niko 1955. Кислоти. ки) вып. ных б. лее выс. тации.

62630.

ния п. ments. le an 1597— Изме. зано с. Методом. опреде. эликате. провод. L2 и э. бобах. ментац. на, по. бобов. L1 чер. После. на, по. лрым. проиес. ственн. 62631. неин. (Ube. und W., such. Боби. ния и. дения

62631.

неин. (Ube. und W., such. Боби. ния и. дения

29 Хи



ферментированных бобов. По степени ферментации, окраске семян, в изломе, легкости отделения какао-вещей, хорошему вкусу бобы Конго не уступают сортам иностранного происхождения. Влажность ферментированных в течение 7 суток бобов, определенная сушкой в течение 16 час. при 100—105°, несколько выше, чем неферментированных; влажность семян ферментированных бобов ниже, чем неферментированных. Спиртовое брожение увеличивает проницаемость оболочек бобов вследствие свертывания белков, что способствует миграции влаги с растворенными в ней  $\alpha$ -ами и эндо- и экзосмосу. В бобах часто содержится свободный  $\text{NH}_3$ , он образуется в процессе ферментации и мигрирует через оболочку в мякоть бобов. Образование  $\text{NH}_3$  продолжается  $\leq 5$  суток и лишь после 6 суток ферментации его кол-во быстро убывает вследствие нейтрализации его уксусной к-той, образующейся при обрабатывании в-в, содержащихся в мякоти. Кол-во теобромина изменяется при ферментации и составляет в товарных бобах 0,5—1%. Содержание жира колеблется от 37,55 до 42,82%. Изменение кол-ва дубильных в-в связано только с изменениями катехина: 3,0% до ферментации, 0,8% после нее. При ферментации кислотность достигает максимума на 2 сутки. Кривая pH параллельна кривой кислотности.

Б. Кафка

62629. Изучение ферментации бобов какао в Вене-суале. Сообщение IX. Изучение изменений титруемой кислотности бобов какао при ферментации. Платоне, Сапожников (Estudios sobre la fermentacion de los cacao venezolanos. Contrib. IX. Estudio de la acidez por titracion de las almendras de cacao durante la fermentation. Platone E., Sapoznikova K.), Atti. Ist. bot. Univ. Lab. crittog. Pavia, 1955, 13, № 1-3, 169—172 (исп.)

Кислотность ферментированных бобов (без оболочек) выше, чем свежих. Кислотность ферментированных бобов (определенная титрованием) достигает более высоких значений при более низких температурах ферментации. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 55575.

Г. Лопинова

62630. Красящие вещества бобов какао и их изменения при ферментации. Маклейн (Cacao bean pigments and their behaviour during fermentation. Maclean J. A. R.), Chemistry and Industry, 1957, № 49, 1597—1598 (англ.)

Изменение цвета бобов какао при ферментации связано с изменением полифенолов, растворимых в к-тах. Методом хроматографии на бумаге количественно определено содержание лейкоцианидинов L1 и L2 и эпикатехина через 6 и 8 дней ферментации, которую проводили пятью различными способами. Содержание L2 и эпикатехина уменьшалось во всех опытах, но в бобах Амелонадо к концу нормальной 6-дневной ферментации сохранялось половинное кол-во эпикатехина, по сравнению с другими типами ярко окрашенных бобов, применяемых при произ-ве шоколада. Кол-во L1 через 72 часа ферментации достигает максимума. После ферментации следует 8-дневная солнечная сушка, после которой цвет бобов остается характерно ярким. Если бобы недоферментированы, то при сушке происходит развитие неприятного запаха, не свойственного бобам какао.

Т. Ермакова

62631. Растворимые углеводы бобов какао и их изменения при обжарке. Димайр, Аккер, Ланге (Über die löslichen Kohlenhydrate der Kakaobohne und ihre Veränderungen beim Röstprozeß. Diemair W., Acker L., Lange H.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch., 1953, 107, № 1, 25—28 (нем.)

Бобы какао Аккра, Арриба и Байя после освобождения их от оболочек и ростков измельчали до прохождения через сито с ячейками  $0,4 \times 0,4$  мм. На весу 5 г

смешивали с 30 мл воды, прибавляли 0,1 г  $\text{CaCO}_3$  и нагревали 30 мин. на водяной бане при 50—60°. После охлаждения мешающие сахара осаждали р-рами  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , фильтрат упаривали под вакуумом при 30° до объема 5 мл. В полученном экстракте определяли сахара количественно при помощи хроматографии на бумаге, нанося по 0,01 мл экстракта и применяя в качестве р-рителя смесь  $n$ -пропанол-этилацетат-вода (7:1:2). Через 48 час. после высушивания хроматограммы обрабатывали 2%-ным водн. р-ром хлористого трифенилтетразолия с  $n$ . NaOH (1:1). При качеств. определении сахаров пользовались смесью бутанол-уксусная к-та-вода и проявляли хроматограммы анилинфталатом и нафторезорцином. Установлено, что сырые бобы содержат: Аккра — глюкозу, фруктозу и рафинозу, Байя — только глюкозу и фруктозу, Арриба — еще сахарозу. В процессе обжарки бобов содержание сахаров уменьшается.

Б. Кафка

62632. К изучению вопроса о полиморфизме масла какао. Антокольская М. Я., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 2, 273—279

Изучен фазовый состав масла какао с помощью методов термографии и микроструктурного анализа. В основу работы положен опыт изучения многофазной структуры индивидуальных триглицеридов, которая обнаруживается особенно четко в неравновесных условиях, т. е. в условиях перегрева расплава и быстрого его охлаждения. Установлено, что триглицериды, составляющие масло какао, образуют твердый р-р и поэтому масло какао, подобно индивидуальным триглицеридам, в зависимости от условий может существовать в четырех формах с диапазонами плавления 3—25° (фаза  $\gamma$ ), 22—32° (фазы  $\alpha$  и  $\beta'$ ) и 24—35° (фаза  $\beta$ ). Полученные данные обосновывают известные в практике шоколадного произ-ва процессы жирового седения и старения шоколада. Приведены фотографии термограмм, записанных на пирометре Курнакова, и микрофотографии полиморфных фаз масла какао.

М. Антокольская

62633. Значение изоэноновой кислоты при суждении о добавлении в шоколад гидрированного жира. Шаде (Welche Bedeutung hat die Isoölsäurezahl für die Beurteilung eines eventuellen Hartfettgehaltes in Schokolade? Schade Heinz), Gordan, 1958, 57, № 1375, 16, 18 (нем.)

Принято считать, что масло какао почти не содержит изоэноновой к-ты (I), однако в нем находят 0,6—1,4% I, а в жире, извлеченном из бобов Байя, до 2,4%. Определение I в продуктах переработки бобов какао должно быть точным, так как на основании его решается вопрос о фальсификации шоколада, добавлении отвержденных жиров.

Б. Кафка

62634. Производство шоколада и порошка какао в Германской Демократической республике. Токарев Л. И., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 46—47

Производство шоколада в ГДР сконцентрировано на крупных предприятиях. Ф-ки вырабатывают в основном горькие, полугорькие, молочные и кофейные сорта шоколада. При произ-ве шоколада ф-ки ГДР обычно используют до 80% низких сортов и ~20% высших сортов бобов какао. Какаовелу не применяют. Для облагораживания низкосортных бобов какао применяют оригинальный способ: бобы 30 мин. выдерживают в холодной воде, обрабатывают смесью 5 к-т в течение 30 мин. и сушат в вакуум-сушилке в течение 4 час. при 85—105°. Порошок какао в ГДР вырабатывают с содержанием 10—12% жира, что достигается предварительной обработкой тертого какао поташом или содой или же добавлением воды с последующим коншированием массы до влажности 1%. Л. Токарев

**62635.** Получение стойкой при хранении помады. Харламова О. А., Мурашова М. А., Соколовский А. Л., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 3, 19—20

Установлено, что сорбит способствует удерживанию влаги и предотвращает высыхание помадных кордусов конфет. Рекомендуется добавление в помадные массы 5—10% сорбита. Из резюме автора

**62636.** Сушка пастильно-мarmеладных изделий лампами инфракрасного излучения. Белостоцкий Н. Б., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 3, 39—41

Описана механизированная сушилка с применением ИК-ламп СК-2 мощностью 500 Вт (80 ламп). Приведен режим сушки зефира, желеино-формового мармелада и пастилы. Г. Н.

**62637.** Исследование прочности пектинового желе, изготовленного с различными сахарами. I. Влияние добавления просеяного желе. Миура, Мидзута (Miura Hiroshi, Mizuta Takashi), Носан како гидзюцу канкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 6, 234—239 (японск.)

**62638.** Исследование степени обжарки сырья в кондитерской промышленности. Мацелка (Vizsgálatok egyes édesipari nyersanyagok pörkölési fokának meghatározására. Maczelka László), Elem. irap., 1957, 11, № 9-10, 194—200 (венг.)

Разработан метод фотоколориметрич. определения степени обжарки (СО) бобов какао и кофе. По кривой, выражающей зависимость между СО и процентом светопоглощения, вычисляют потери при обжарке (ПО) по ф-ле:  $ПО = ВС - [BO / (100 - BO)] \times (100 - BC) + CO$ , где ВС — влажность исходного сырья; БО — влажность после обжарки. Для бобов какао с повышением СО процент светопоглощения падает и ПО определяется с погрешностью  $\pm 0,2\%$ ; для кофе кривая имеет максимум, и такую конфигурацию, что до точки максимума (соответствующей нормальной обжарке) она позволяет определить ПО с точностью  $\pm 0,1\%$ , на другой части кривой с точностью  $\pm 0,5\%$ . Библ. 32 назв. С. Розенфельд

**62639.** Контроль процесса производства кондитерских изделий. Кемпбелл (Controlling candy from kettle to shelf. Campbell E. L.), Instrumentation, 1957, 10, № 5, 11—14 (англ.)

Рассматриваются отдельные участки производственного процесса на современной ф-ке, снабженной автоматич. контролем. Контрольно-измерительные и регулирующие приборы используются при произ-ве шоколада, помады, начинок, молочной карамели. Особенное внимание уделяется автоматизации процесса темперирования шоколада для обеспечения высокого качества продукции, так как т-ра оказывает влияние на вязкость и кристаллизацию масла какао и других жиров. В вакуум-аппаратах конечная т-ра измеряется термометрами, соединенными с электронными регистрирующими приборами. В открытых варочных котлах термометры устанавливают в обогреваемых рубашках или на лопастях мешалок. При помощи автоматич. приборов регулируется влажность и т-ра воздуха в производственных помещениях. Приведены 2 схемы автоматич. регулирования т-ры и 3 фотографии производственных участков. Т. Ермакова

**62640.** Аппаратура из легких металлов для кондитерского производства. Свицца (Leichtmetallgeräte als zweckmäßige Hilfsmittel in der Schokoladen- und Zuckerwaren-Industrie. Swizza Eric), Gordinian, 1958, 57, № 1373, 94—96 (нем.)

Деревянные инвентарь, аппаратура и отдельные устройства, применяемые в кондитерском произ-ве, представляют много трудностей в создании должного санитарного состояния и в борьбе с насекомыми вре-

дителями. Весь внутрифабричный инвентарь может быть с успехом изготовлен из легких металлов, напр. алюминия, включая даже транспортные средства. В настоящее время изготавливают из металла сортировочные и дробильные машины (для бобов какао), штампы для могуль-машины. Приведены фотографии металлч. тары и инвентаря. Б. Каппа

**62641.** Изучение состава плодов и овощей. 2. Определение свободных аминокислот в овощах методом хроматографии на бумаге. Тамура, Снокура (Tamura Sinpatrio, Shioiri Hideji), Носан како гидзюцу канкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 4, 123—128 (японск.)

**62642.** Новый метод определения содержания растворимых сухих веществ в свежих поматах. Боклет (Nuevo método para determinar sólidos solubles en tomate fresco. Bocklet Maximo F.), Inform. conserv., 1958, 6, № 50, 4—6 (исп.)

Разработан метод, основанный на использовании действия пектазы, содержащейся в поматах, для ускорения отделения растворимых в-в от нерастворимых. Пробу поматов (200—250 г) измельчают в течение 1 мин. Воздух, внедряющийся в пробу при ее разрывании, ускоряет действие пектазы. Измельченную пробу пропускают через сито (0,75 мм) для отделения кожицы и семян и центрифугируют при 2000 об/мин. Затем 40 мл центрифугата помещают во взвешенный кристаллизатор, быстро взвешивают с точностью до 1 мг, выдерживают в течение 3 час. на кипящей водяной бане, охлаждают над CaCl<sub>2</sub> и взвешивают. Г. Новоселова

**62643.** Влияние температуры и продолжительности хранения на качество замороженных продуктов. X. Замороженная красная малина в мелкой расфасовке. Гуаданьи, Ниммо, Джансен (Time-temperature tolerance of frozen foods. X. Retail packs of frozen red raspberries. Guadagni D. G., Nimmo C. C., Jansen Eugene F.), Food Technol., 1957, 11, № 12, 633—637 (англ.)

В течение четырех сезонов изучено влияние продолжительности и т-ры хранения на качество расфасованной замороженной малины. Опытные образцы подвергали длительному хранению при т-рах от  $-1$  до  $-18^\circ$ , периодически проверяя их качество. Контрольные образцы хранили при  $-29^\circ$ . Найдено, что через две недели хранения при  $-6^\circ$  образцы отличались по качеству от контрольных образцов вследствие повышения кислотности сиропа за счет ягод и не теряли своего товарного качества в течение 6 недель. В интервале от  $-12$  до  $-4^\circ$  скорость ухудшения качества малины возрастает в 2—3 раза при повышении т-ры хранения на  $3^\circ$ . Установлено, что замороженная малина является более стойкой и менее чувствительной к режиму хранения, чем замороженные персики и земляника. Окраска и кислотность сиропа могут служить объективным показателем продолжительности условий хранения замороженной малины. Сообщения IX см. РЖХим, 1958. Т. Сабуров

**62644.** Пути устранения сезонности в работе овощесушильных заводов. Насакин Т. Н., Куров А. И., Консерв. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 3, 1—3

Для устранения сезонности в работе рекомендуют на овощесушильных з-дах организовать переработку молока и сушку казеина. Г. Н.

**62645.** Квашеный огуречный сок. Рунowska (Kiszony sok ogórkowy. Runowska Jadwiga), Przem. spożywczy, 1958, 12, № 3, 104—108 (польск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Отжатый от свежих огурцов сок подвергали молочнокислому брожению. Полученный продукт стоек, обладает хорошими вкусовыми свойствами, не со-



держит клетчатку. Он содержит молочной к-ты 1,1%, минер. в-в 0,4%, ацетилхолина 144 мг/100 мл. Применение свежего огуречного сока для заливки огурцов при их квашении дало отрицательный результат.

Резюме автора

62646. Разрушение витаминов плодов и овощей в процессе консервирования нагреванием. Хогзанд (Afdrak van vitaminen in groenten en fruit tijdens de conservering door middel van warmte. Hoogzand C.), Conserva, 1958, 6, № 8, 186—194; № 9, 216—221 (гол.).  
Обзор. Библ. 29 назв.

К. Г.

62647. Изучение поверхностного обесцвечивания вишен, именуемого загаром. I. Зависимость между побитостью и дыханием под водой. Поллак, Риччутти, Вудуорд, Хилс. II. Зависимость между побитостью и дыханием на воздухе. Поллак, Уиттенбергер, Хилс (Studies on cherry scald. I. Relationship between bruising and respiration in water. Pollack Robert L., Riccuiti C., Woodward C. F., Hills Claude H. II. Relationship between bruising and respiration in air. Pollack Robert L., Whittenberger R. T., Hills Claude H.), Food Technol., 1958, 12, № 2, 102—105; 106—108 (англ.).

I. Изучены причины загара, выражающегося в изменении окраски и в появлении пятнистости на поверхности вишен, при транспортировании и хранении до переработки. Свежеснятые с дерева побитые и непобитые вишни сорта Монморенси хранили при 10 и 30° в закрытых сосудах в воде, полунасыщ. и насыщ.  $O_2$ , измеряя интенсивность дыхания плодов. Показано, что с увеличением побитости вишен и повышением т-ры хранения интенсивность дыхания плодов возрастает пропорционально содержанию  $O_2$  в воде. Пятнистость развивалась на побитых вишнях при 10° при содержании  $O_2$  в воде < 3 мг/л, при 30° в полностью аэрированной воде. Непобитые вишни при тех же конц-ях  $O_2$  загара не подвергаются.

II. Изучена интенсивность дыхания непобитых вишен в закрытом сосуде при 10 и 30° и интенсивность повреждения загаром плодов различной степени побитости (1—4 падений на твердую поверхность с высоты 90 см), хранившихся при 32° ≤ 5 час. с последующим хранением в воде при 2°. Найденно, что интенсивность дыхания непобитых плодов при 30° в 3 раза больше чем при 10°. У побитых плодов интенсивность дыхания увеличивается независимо от т-ры. Интенсивность загара пропорциональна степени побитости и длительности хранения. Пятнистость появляется в местах соприкосновения плодов друг с другом и со стенками сосуда при 32° через 2 часа хранения.

Т. Сабурова

62648. Факторы, влияющие на вес плодов в консервированном компоте из персиков с неотделяющейся косточкой. Леонард, Лу, Мрак (Factors influencing drained weight of canned clingstone peaches. Leonard Sherman, Luh B. S., Mraak E. M.), Food Technol., 1958, 12, № 2, 80—85 (англ.).  
Изучено влияние степени зрелости персиков, конц-ии заливочного сиропа, его хим. состава, веса плодов в момент наполнения банки и продолжительности хранения консервированных компотов на вес плодов после хранения компота. Очищ., нарезанные половинками персики закладывали в банки № 2½ в кол-ве 510 г, 523 г, 537 г, 552 г и добавляли 253 мл сахарного сиропа, содержащего 0—60% чистой сахарозы или с добавлением патоки. Готовые компоты хранили при 20—35° в течение 180 дней. Найденно, что вес нетто плодов непосредственно после консервирования уменьшается на 11%, а затем быстро увеличивается в течение первых недель хранения, с последующим замедлением,

достигая через 90 дней хранения 101,5% от первоначального веса. Отмечено, что чем ниже конц-ия заливочного сиропа, тем больше вес плодов после хранения. При заливке персиков чистой водой вес плодов составляет 103,7% от первоначального. При конц-ии сиропа > 40% вес плодов ниже исходного. Частичная замена сахара патокой и изменение степени зрелости персиков на вес плодов в банке не влияют. Т. Сабурова 62649. Производство варенья и джема. Раук (Jams and preserves. Rauch G. H.), Food Manufact., 1958, 33, № 4, 143—148 (англ.).

Обзор достижений в области произ-ва варенья, джема и мармелада в Англии. Из сушеных малины и земляники изготовляют джем, не уступающий по качеству изготовленному из сульфитированного сырья. Для сокращения потерь и сохранения качества рекомендуют затаривать сульфитированное сырье в бочки, выстланные полиэтиленом. Выпущены варочные котлы с коррозиоустойчивыми вытяжными колпаками из прочного волокнистого стекла. Колпаки имеют сток для отвода образующего конденсата. Введена вакуум-укупорка банок с готовой продукцией посредством инъекции перегретого пара, при этом одновременно стерилизуется поверхность продукта и незаполненное пространство банки, а после конденсации пара образуется вакуум.

Т. Сабурова

62650. Предупреждение всплывания плодов в компоте. Лех (Zapobieganie wypływaniu owoców w kompotach. Lech Władysław), Przetwórn. owoc. warz. i koncent., 1958, 2, № 1, 6—8 (польск.).

Для предупреждения всплывания плодов из них перед заливкой удаляют воздух. Установлено, обработка плодов при давл. ≤ 130 мм в течение 2 мин. устраняет всплывание. Описано приспособление производительностью 3 т клубники или 5 т компота за 8 час.

З. Фабинский

62651. Практические нормативы и качество консервированных плодов и овощей. Адам (Quality of canned fruit and vegetables and code of practice. Adam W. B.), Food Technol. Austral., 1958, 10, № 1, 9, 11, 13, 14 (англ.).

Рассматриваются существующие в разных странах стандарты на плодо-овощные консервы и практич. нормативы, принятые консервной пром-стью Австралии в отношении наполнения банок, веса нетто продукта, конц-ии заливочного сиропа.

Т. Сабурова

62652. Возможности сокращения технологических процессов производства плодо-овощных консервов. Даскалов (Możliwości skracania procesów technologicznych w przemyśle konserwowym. Daskalów P. Chr.), Przem. spożywczy, 1958, 12, № 1, 17—21 (польск.; рез. русск., франц., англ., нем.).

На основании изучения изменений хим. состава плодов и овощей в процессе их переработки установлена рациональность использования высоких т-р в течение короткого времени.

Из резюме автора

62653. Опыт консервирования горошка урожая 1956 года. Бруселюс (Aertehenkogningsforsøg i saesonen 1956. Bruzelius Erik), Konserver, 1958, 16, № 2, 13—20 (датск.).

62654. Зависимость между вкусовым восприятием глутамата и величиной pH. Хейнце, Браун (Beziehungen zwischen der geschmacklichen Wahrnehmung von Glutamat und dem pH-Wert. Heintze K., Braun F.), Dtsch. Lebensmitt.—Rundschau, 1958, 54, № 2, 25—28 (нем.).

Опыты, проведенные с консервированным зеленым горошком и овощной фасолью, показали, что между величиной pH и соотношением конц-ий глутамата и свободной глутаминовой к-ты (I) и изменением вкуса продукта существует тесная зависимость. Показано, что при pH 2,25 вся I находится в свободном состоя-

нии, а при pH 6,25 исключительно в виде глутамата. При слабом подщелачивании продукта добавлением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  резко улучшается вкус консервов, особенно зеленого горошка, так как при этом образуется Са-глутамат. Свободная I меньше влияет на вкус продукта, чем ее соли. Т. Сабурова

#### 62655. Замораживание грибов в Чехословакии.

Смотлаха (Zmrzování hub v ČSR. Smotlacha Miroslav), Mykol. sbor., 1957—1958, 34, № 3-6, 72—77 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описаны способы консервирования грибов замораживанием и их последующей кулинарной обработки. Г. Н.

#### 62656. Основные проблемы производства натурального виноградного сока. Флауменбаум Б. Л., Фан-Юнг А. Ф., Консервн. и овощесущ. пром-сть, 1958, № 4, 19—22

62657. Опыт хранения концентрированных цитрусовых соков. Хаттори (Hattori Satohiko), Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 6, 211—216 (японск.)

62658. Изучение консистенции томатопродуктов. 1. Сравнительные испытания вискозиметра типа В и вискозиметра Сугиура. 2. Влияние содержания твердых нерастворимых веществ на текучесть томатного пюре. Имада, Ивата (Yamada Koji, Iwata Yukio), Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 5, 178—181; 182—185 (японск.)

#### 62659. Консервирование овощных соков. Харди (Canning vegetable juices. Hardy Eric), Canning and Packing, 1958, 28, № 328, 8 (англ.)

Описана технология произ-ва в Англии и США пастеризованных натуральных и купажированных соков: томатного, морковного, свекольного, из сельдерея, ревеня и овощной фасоли. Особенностью произ-ва являются отсутствие осветления морковного сока, частичная коагуляция растворимых в-в свекольного сока нагреванием до 82°, подкисление сока из сельдерея лимонной к-той и добавление к нему лимонного масла, предварительное вымачивание ревеня для понижения кислотности его сока и консервирование только в лакированных банках, предварительная варка фасоли на пару в автоклаве и последующее разбавление сока горячей соленой водой. Т. Сабурова

#### 62660. Молочная промышленность в Венгрии. Адамик, Цивинский (Mleczarstwo na Węgrzech. Adamik Karol, Cywiński Tadeusz), Przegl. mleczarski, 1958, 6, № 2, 20—22, 3 str. obl. (польск.)

62661. О молочной промышленности Соединенных Штатов. Пияновский (Uwagi o mleczarstwie Stanów Zjednoczonych. Pijanowski Eugeniusz), Przegl. mleczarski, 1958, 6, № 2, 1—5 (польск.)

Обзор. Библ. 8 назв. А. П.

#### 62662. Исследования состава молока. I. Колебания в содержании составных частей молока. Влессхаувер, Пейвелде, Хендрикс (Onderzoekingen betreffende de samenstelling van melk. I. Schommelingen van de gehalten der melkconstituenten. Vleeschauwer A. de, Puyvelde A. van, Hendrickx H.), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat. staat Gent, 1956, 21, № 4, 689—705 (флам.; рез. англ., франц., нем.)

На основании исследования 504 образцов молока установлен средний хим. состав молока, поступающего на молочные з-ды Бельгии (в %): жир 3,46 ± 0,253, белок 3,41 ± 0,242, лактоза 4,75 ± 0,104, зола 0,706 ± 0,0157, сухой остаток 12,11 ± 0,327.

#### 62663. Сезонные изменения в содержании жира и сухих веществ в молоке фризского и джерсейского

скота. Смит (Seasonal variation in the fat and solids content of friesland and jersey milk. Smith G. J.), Austral. J. Dairy Technol., 1956, 11, № 3, 101—103 (англ.)

Сравниваются средние ежемесячные величины содержания жира, сухих обезжиренных в-в и общих сухих в-в молока фризского и джерсейского стада. Молоко обеих пород имело миним. содержание жира в октябре и максим. содержание сухих обезжиренных в-в в сентябре. Н. Бойн

#### 62664. Микрофлора молока и повышение его кислотности. Д'Урсо (La acción determinante de los fermentos lácticos en la acidificación de la leche. D'Urso Ranato), Rev. nac. agric., 1957, 51, № 623, 37—38 (исп.)

Рассмотрен механизм сбраживания лактозы homo-ферментативными и гетероферментативными молочнокислыми бактериями. В процессе сбраживания лактозы изменяются не только органолепич., но и физ.-хим. свойства молока. Г. Лотникова

#### 62665. Пороки молока. Часть I. Баркуорт (Taints in milk. Part I. Barkworth H.), Dairy Inds, 1957, 22, № 1, 38—42 (англ.)

Рассмотрены причины возникновения и методы распознавания пороков молока различного происхождения. Подробно описан порок — солодовый привкус молока. Н. Б.

#### 62666. Антибиотики в молоке. Дон (Antibiotics in milk from farms. Doan F. J.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 12, 1766—1767 (англ.)

Обсуждается влияние присутствия антибиотиков в молоке в результате лечения ими мастита вымени на качество молочных продуктов и на здоровье потребителей. Наряду с микроорганизмами, вызывающими мастит, антибиотики уничтожают или инактивируют микроорганизмы, необходимые для нормального заквашивания молока и произ-ва кисломолочных продуктов и сыра. Антибиотики в молоке могут стать опасными для здоровья потребителей: 1) молочные продукты могут содержать разновидность болезнетворных микроорганизмов, оказавшихся устойчивыми к антибиотикам; 2) микрофлора внутренних органов человека может приобрести устойчивость к данному антибиотику, что сделает неэффективным его терапевтич. употребление при заболевании. Обычные три пастеризации оказывают незначительное воздействие на антибиотики. Библ. 14 назв. М. Бенсон

#### 62667. Установка для охлаждения и хранения молока на фермах. Дегирев Ф., Молочн. пром-сть, 1958, № 4, 18—20

#### 62668. Роль составных частей молока в производстве. Инихов Г., Молочн. пром-сть, 1958, № 4, 41—44

Рассмотрено влияние компонентов молока на его питательную ценность и качество продуктов его переработки. Г. Н.

#### 62669. Температура гибели спор грибов. Линдгрен (Om mögelsporers dödtemperatur. Lindgren Britta), Svenska mejeritidn., 1957, 49, № 41, 575—577 (шведск.)

Снятое молоко с взвешенными в нем спорами (1000 в 1 мл) плесневых грибов нагревали 16 сек. в условиях низкотемпературной пастеризации. Отсутствие роста в течение 5 суток при 25° на желатине и солодовом агаре наблюдалось после нагрева при 60—63° для спор *Mucor hiemalis*, при 63° — для *Aspergillus niger* и *A. glaucus*, при 65° — для *Penicillium roqueforti*, при 60—61° — для *P. camemberti*, при 57—65° — для штаммов *Penicillium* I—V, при 58—61° — для *Phoma*. К. Герцфельд

#### 62670. Практика контроля пастеризации. Нибур (Aus der Praxis der Erhitzerüberwachung. Niebuhr



Manfred), Molk.-und Käser.-Ztg., 1957, 8, № 49, 1674—1676 (нем.)

Перечислены основные недостатки контроля пастеризации молока и даны практич. указания для обеспечения надежного контроля. Отмечена необходимость самостоятельного паропровода для пастеризатора без других паропотребителей и целесообразность пневматич. контроля паровых клапанов как наиболее быстрого и точного. Даны указания по обслуживанию и заправке приборов и диаграммной бумаги.

М. Бенсон

62671. Некоторые особенности монтажа и эксплуатации автоматики пастеризационных установок [для молока]. Вайнберг А., Молочн. пром-сть, 1957, № 10, 11—13

62672. Потери молока при его обработке, установленные методом БПК. Росси (Le dispersioni di ricchezza nei cicli della lavorazione del latte rilevate col metodo B. O. D. Rossi Giuseppe), Latte, 1956, 30, № 11, 838, 843 (итал.)

Потери молока, начиная от его транспортирования до разлива в бутылки на предприятии, перерабатывающем 120 000 л молока в сутки, составляют 278 кг, из них потери при транспортировании в бидонах составляют 46% (130 кг), в автоцистернах 1,44% (4 кг).

А. Марин

62673. Механизация в цехах розлива молока. Базлов Б., Молочн. пром-сть, 1958, № 4, 30—31

Описана схема размещения моечных и разливочно-укупорочных машин и транспортных устройств.

Г. Н.

62674. Рабочая характеристика самовсасывающего насоса МЦН-13. Барановский Н., Молочн. пром-сть, 1958, № 2, 8—10

Испытанием насоса МЦН-13 при перекачивании молока с т-рой 10, 50 и 80° в условиях всасывания с глубины 3 м установлены основные рабочие характеристики. При т-ре молока 80° подача уменьшается в ~ 2 раза, напор при перекачивании горячего молока выше, чем при перекачивании холодного, вследствие увеличения гидравлич. коэф. полезного действия в результате уменьшения вязкости жидкости при нагревании и снижения потерь энергии на перемешивание. Однократное перекачивание молока не оказывает заметного влияния на дисперсность жира. При перекачивании нагретого молока, содержащего жир в расплавленном состоянии, характер распределения жировых шариков по размерам не изменялся.

А. Прогорович

62675. Об упаковке молока. Ольденбург (Probleme der verlorenen Verpackung von Milch. Oldenburg F.), Molk.-und Käser.-Ztg., 1957, 8, № 8, 225—227 (нем.)

Рассмотрены преимущества и недостатки упаковки молока в бумажную тару (тетра- и перга-пак) в сравнении со стеклянной бутылкой.

Е. Ж.

62676. Эффективность мойки без демонтажа оборудования для холодного молока. Смит (Efficient C. L. P. cleaning—cold milk equipment. Smith Gail A.), Ice Cream Rev., 1957, 40, № 11, 34—35 (англ.)

Обсуждение некоторых условий мойки молочного оборудования без демонтажа; даны рекомендации для лучшего проведения этого метода мойки. Особо важное значение придается рациональной протяженности молокопроводов, а также мойке кранов и таких участков труб, которые трудно очищаются циркуляционным способом. Рекомендуется эти участки промывать ежедневно ручным способом.

А. Годель

62677. К теме: «Шоколадно-молочные напитки». Вернер (Zum Thema: «Kakaogetränke». Werner

W.), Molk.-und Käser.-Ztg., 1957, 8, № 16, 544—545 (нем.)

Обсуждаются достоинства шоколадно-молочных напитков, приготовляемых из спец. пасты или порошка какао, с физиологич. и гигиенич. точек зрения, а также преимущества их приготовления. См. РЖХим, 1958, 9712.

Р. К.

62678. Результаты оценки качества молока и молочных продуктов, проведенной Немецким Сельскохозяйственным Обществом в 1949—1955 гг. Кёниг (Die Ergebnisse der DLG-Qualitätsprüfungen 1949—1955 für Milch und Milcherzeugnisse. König W. Arb. Dtsch. Landwirtsch.-Ges., [1956], 40, 42 S., ill.) (нем.)

62679. Новый порядок качественного контроля в молочно-консервной промышленности. Часть I, II.— (Neuordnung der Qualitätskontrolle in der Dauermilch-industrie. Teil I, II—), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, 3, № 7, 162—163; № 8, 186—187 (нем.)

Приведена схема органолептич. оценки молочных консервов по 20-балльной системе по показателям: внешний вид, наличие хлопьев, наличие пленки или накипи, запах, вкус, вязкость, консистенция и осадок, степень чистоты.

А. Титов

62680. Нормализация методов анализа молока. Бержамб (La normalisation des méthodes d'analyse du lait. Bejambes M., Mlle), Courrier normalis., 1956, 23, № 132, 610—614 (франц.)

Краткое описание методов, принятых во Франции для анализа молока.

В. Н.

62681. Сравнение количества колоний в молоке при определении методом овальных пробирок и чашечным методом. Джордж, Мидлхерст, Томас (A comparison of the colony counts of milk determined by the oval tube method and the Petri plate method. George Gwyneth, Middlehurst R. P., Thomas S. B.), Lab. Practice, 1958, 7, № 3, 150—152 (англ.)

Определение кол-ва бактерий в молоке при помощи овальных пробирок проще, чем чашечным методом, но кол-во колоний, получаемое при пробирочном методе, почти в 2 раза меньше. На результаты обоих методов оказывают влияние размеры петли и пипеток, которые должны быть стандартными. Метод овальных пробирок не может заменить чашечный метод; его целесообразно применять при предварительных исследованиях.

В. Богданов

62682. Алкогольная и ализариновая пробы и их применение для оценки качества молока. Баттиста (Zkouška lihová a alizarolová a jejich použití k posouzení jakosti mléka. Battista J.), Průmysl potravin, 1957, 8, № 12, 633—635 (чешск.)

При сортировке молока по ализариновой пробе с реактивом, приготовленным на денатурированном спирте, получены удовлетворительные результаты. Отмечено, что свежее козье молоко с ализарином дает ту же р-цию, как пептонизированное коровье.

Г. Титов

62683. Метод оценки среднего качества поставленного пастеризованного молока. Тьёлен, Базий (Méthodes d'appréciation de la qualité moyenne d'une fourniture de lait pasteurisé. Thieulin G., Basille D.), Techn. lait., 1956, 12, № 200, 17—19 (франц.)

Гигиеническое качество фляжного пастеризованного молока считают удовлетворительным для молока некондиционного: все анализированные образцы дают отрицательный результат по фосфатазной пробе, среднее логарифмич. кол-во микрочlorы в пробах молока, взятых на з-де, < 100 000 клеток в 1 мл, в пробах, взятых после выхода с з-да, < 200 000 клеток; для молока кондиционного: проба на фосфатазу во

всех образцах отрицательная, среднее логарифмич. кол-во микрофлоры < 30 клеток в 1 мл. 75% образцов дают отрицательные результаты по пробе на индол.

А. Годель

**62684. Сравнительная оценка методов определения содержания жира в молоке.** Любича (Vrednost nekih metoda u praksi za odredjivanje sadržaja masti u mleku. Ljubica Ajdanić), Tehnika, 1957, 12, № 10, Prehranbena ind., 11, № 10, 156—158 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Содержание жира в молоке определяли параллельно методами Гербера, Инихова и Дьякова. Ацидобутирометрич. метод Гербера признан самым быстрым и точным; определения методом Инихова наиболее просты, безопасны и дешевы, но наиболее продолжительны.

З. Лебедева

**62685. Тиобактал — новое консервирующее средство в молочной промышленности.** Пиз (Thiobaktal ein neues Konservierungsmittel in der Milchwirtschaft. Pietz Peter), Milchwissenschaft, 1956, 11, № 12, 469—473 (нем.; рез. англ., франц., исп.); Z. ges. Hyg., 1957, 3, № 4, 295—303 (нем.)

Проверено консервирующее действие нового средства для консервирования молока при определении жира по методу Гербера — тиобактала (этилмеркуриотисалицилат натрия). Тиобактал не завышает показаний жирности молока по Герберу и обладает бактерицидным действием.

Е. Богданова

**62686. Метод обнаружения добавления сухого молока к питьевому и выбор соответствующего индикатора.** Туболь (Détection des laits reconstitués et choix d'un révélateur. Toubol V.), Lait, 1956, 36, № 357, 385—388 (франц.)

Сухое обезжиренное молоко, в состав которого при произ-ве добавляют картофельный крахмал в кол-ве 5 г/кг готового продукта, позволяет обнаружить в свежем питьевом молоке присутствие сухого восстановленного молока в кол-ве не менее 10% содержания последнего добавлением 1—2 капель р-ра йода в йодиде.

В. Новикова

**62687. Производство сметаны из восстановленных сливок.** Пичугина Н., Газенегер Е., Молочн. пром-сть, 1958, № 4, 39

Описана схема произ-ва сметаны из восстановленных сливок. Схема включает ванну длительной пастеризации емк. 600 л, маслорезку, смесительную ванну, центробежный насос, гомогенизатор, охладитель, сливкоозревательную ванну и расфасовочный автомат. Сухое молоко растворяют в свежем, нагретом до 50°, пастеризуют при 85—90° в течение 10 мин. и охлаждают до 40°. Сухие сливки вводят с первыми порциями масла. Смесь перекачивают в ванну длительной пастеризации и после фильтрации направляют на гомогенизацию при 30—40 атм и 40°, а затем пастеризуют при 74—76° в течение 20 мин., снова пропускают через гомогенизатор, охлаждают до 32° и направляют в сливкоозревательные ванны. Для сквашивания восстановленных сливок вносят 10% закваски, оптимальная т-ра 26—28°, длительность сквашивания 12—16 час. (до кислотности 70—75%). Сквашенные сливки расфасовывают и охлаждают до 4°.

Г. Н.

**62688. Кисломолочные напитки.** Стисес (Zakysané mléčné nápoje. Sties Bohumil), Výživa Lidu, 1957, 12, № 2, 21—22 (чешск.)

О расширении произ-ва кисломолочных напитков из коровьего молока с применением культур *Streptococcus lactis*, *Bacillus acidophilus*, *Betacoccus cremoris*, *Streptococcus thermophilus*, *Saccharomyces fragilis* и *torula*. В первую очередь должно быть увеличено произ-во цельного обезжиренного и сладкого ацидофильного молока путем сквашивания пастеризован-

ного молока при 38° до кислотности не выше 112° Тернера с введением 1—2% ацидофильных культур и 0,5—1% культур, применяемых для произ-ва сметаны, а также произ-во кефира по технологии, установленной в Советском Союзе, и произ-во сметанообразного продукта — радленки путем заквашивания молока жирностью 4,5% культурами для йогурта. Кислотность радленки должна быть не выше 187,5° Тернера.

Г. Тятко

**62689. Гомогенизация молока в производстве простокваши и жирного творога.** Анацкая А., Лемунов А., Молочн. пром-сть, 1958, № 2, 11—12

Опытным произ-вом простокваши из гомогенизированного молока установлено, что гомогенизация молока при давл. 70—80 атм заметно улучшает консистенцию и вкус продукта и тормозит процесс скисания простокваши. Применение гомогенизации в произ-ве жирного творога повышает степень использования сухих в-в молока на 3,14% и снижает себестоимость продукта, но не влияет на качество продукта.

А. Прогорова

**62690. Кефир.** Сабадош (Kefir. Sabadoš D. mitrije), Mljekarstvo, 1958, 8, № 2, 25—34 (сербо-хорв.)

Обзорная статья о приготовлении кефира, его хим. составе и пищевой ценности. Библ. 28 назв.

А. П.

**62691. Прогресс в области техники приготовления йогурта и его разновидностей.** Кундрат (Nouveautés et progrès techniques dans le domaine de la fabrication du yughourt et de variantes à celui-ci. Kundrat Walther), Techn. lait, 1956, № 168, 9—11 (франц.)

Популярная статья о приготовлении йогурта и свойствах микроорганизмов, входящих в состав микрофлоры закваски. Описание пороков вкуса йогурта и причин, вызывающих их появление. Характеристика разновидностей йогурта — «реформ»-йогурт, би-йогурт.

В. Богданова

**62692. Производство йогурта в Чехословакии.** Зучек (Produkcia jogurtu w Czechoslowacji. Zuczek Janina), Przegl. mleczarski, 1958, 6, № 2, 18—20 (польск.)

**62693. Производство сгущенного молока.** Кревед (Gecondenseerde melk in vogelvlucht. Krevel van), Zuivel, 1958, 64, № 4, 100—101, 103, 105, 107, 109 (гол.)

Обзор.

**62694. Автоматизация работы вакуум-выпарных установок при непрерывно-поточном производстве сгущенного молока с сахаром.** Вайнберг А., Страхов В., Молочн. пром-сть, 1958, № 4, 14—17

**62695. Автоматизация процесса сгущения молока с сахаром при непрерывно-поточном производстве.** Вайнберг А. Я., Страхов В. В., Докл. Всес. конференции по молочн. делу М., Сельхозгиз, 1958, 381—387

**62696. Производство сухого молока.** Эвенхёйс (Korte schets van de ontwikkeling van de melkpoeder bereiding. Evenhuis N.), Zuivel, 1958, 64, № 4, 74, 76—79, 81 (гол.)

Описано развитие произ-ва сухого молока за последние 50 лет.

К. Герцфельд

**62697. О концентрации исходного молока в производстве сухого молока.** Берг (De indikingsgraad van melkpoeder. Berg J. C. T. v. d.), Zuivel, 1958, 64, № 4, 96—97, 99 (гол.)

Питание выпарной установки предварительно сгущенным молоком вызывает забивание труб, ухудшение качества от перегрева и меньшую однородность продукта.

К. Герцфельд



62698. Сохраняемость сухого молока. Влесхаувер, Баре, Наудтс (Het bewaren van magere melkpoeder. Vleeschauwer A. de, Baere A. van den, Naudts M.), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat. staat Gent, 1956, 21, № 4, 677—687 (флам.; рез. англ., франц., нем.)

Приведены результаты анализов и органолептических оценки сухого обезжиренного молока (СМ) барабанной и распылительной сушки, изготовленного из одной партии исходного молока, расфасованного в различные виды промышленной упаковки и хранившегося 6 месяцев в условиях высокой относительной влажности (90—95%). Образцы СМ ежемесячно исследовали на влагосодержание, кол-во бактерий, увлажнение, растворимость, содержание  $\alpha$ -формы молочного сахара, перекисидозную пробу. Пленочное СМ гигроскопичнее СМ распылительной сушки. Сохраняемость СМ в значительной степени зависит от вида упаковки. Органолептические качества СМ при хранении мало изменились, за исключением образцов, упакованных в шестислойные бумажные мешки. Однако после 6 месяцев хранения СМ распылительной сушки имело затхлый вкус. М. Бенсон

62699. Растворимость сухого молока (De oplosbaarheid van melkpoeder. v. d. B.), Zuivel, 1958, 64, № 10, 231, 233, 235 (гол.)

Для произ-ва сухого молока (СМ) наибольшей растворимости необходимо сохранение колл. состояния белков молока, для чего следует избегать перегрева СМ или почти высушенного продукта. Влажность СМ не должна повышаться при хранении его, иначе растворимость СМ ухудшается. К. Герцфельд

62700. О содержании бактерий в сухом молоке для детей грудного возраста. Пущ (Zum Keimgehalt von Säuglingstrockenmilchpulver. Pusch J.), Milchwissenschaft, 1958, 13, № 3, 124—126 (нем.; рез. англ.)

При бактериологическом исследовании 65 образцов сухого молока для детей и 10 образцов сухого цельного и обезжиренного молока распылительной сушки установлено, что последнее содержит меньшее кол-во бактерий. Молоко для детей содержит ~ 1000 бактерий в 1 г, а в июле до десятков тысяч (максимум 28 403) в 1 г. Увеличение кол-ва бактерий в сухом молоке для детей является результатом обсеменения молока в процессе подготовки к сушке (удаление казеина и Са, добавление лактальбумина, лактозы, декстрина, витаминов, солей Fe). Меры, принятые для уменьшения обсеменения, улучшили качество готового продукта. В. Богданов

62701. Оценка содержания бактерий в сухом цельном и обезжиренном молоке и препаратах молочного белка. Расширение микробиологических исследований путем определения подавляющих веществ. Коттер, Муспах (Zur Beurteilung des Keimgehaltes von Trockenmilch, Magermilchpulver und Milcheiweißpräparaten. Ergänzung der mikrobiologischen Untersuchungsverfahren durch geeigneten Hemmstofftest. Kotter Ludwig, Muspach Horst), Milchwissenschaft, 1958, 13, № 3, 122—124 (нем.)

Микробиологический санитарный контроль сухого молока необходим, так как оно используется при приготовлении смесей для питания грудных детей. Кол-во учет микрофлоры недостаточен: при непосредственном подсчете под микроскопом учитываются как мертвые, так и живые клетки; при культуральном же методе возможно получение заниженных результатов в случаях наличия в молоке подавляющих в-в (антибиотиков, дезинфицирующих в-в). Необходимо регулярно проводить контроль молока на наличие антибиотиков

и дезинфицирующих в-в. Приведена методика их определения. В. Богданов

62702. Структура масла. Рис (Butter structure. Rees H. V.), Butter, Fat and Solids, 1957, 16, № 2, 118—120 (англ.)

Популярная статья о роли воды, воздуха и соли в образовании нормальной структуры сливочного масла, а также о причинах некоторых пороков масла, напр. выделения жидкого жира, мучнистости, неравномерности окраски. А. Годель

62703. За высшую эффективность непрерывного производства масла. Ведлих, Дедек (Za vyšší efektivnost při kontinuální výrobě másla. Vedlich Miloslav, Dědek Miroslav), Průmysl potravin, 1958, 9, № 2, 62—64 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Обсуждаются условия и предпосылки для осуществления поточного произ-ва масла в Чехословакии. А. П.

62704. Исследования непромытого сливочного масла. Уайт, Рил, Битти, Смит, Мак-Гуган (Studies on non-washing of butter. White A. H., Riel R. R., Beattie D. M., Smith K. N., McGugan W. A.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1957, 36, № 1, 25—28 (англ.)

Исследовано качество промытого и непромытого масла, полученного в производственных условиях на 29 заводах Канады. Различия во вкусе промытого и непромытого масла как до, так и после хранения было незначительно. Вследствие более высокого содержания белков сыворотки (в среднем на 0,53%) выход непромытого масла несколько выше, чем промытого. Промывание и хранение не повлияли на хим. свойства масла, обуславливающие окисление жира. Промывание не оказало влияния на содержание Fe, но в некоторых случаях незначительно снизило содержание Си в масле. Вкус и запах масла после хранения не зависели от величины pH. Кол-во бактерий в промытом масле было несколько ниже. В. Никонова

62705. Содержание пигмента в молочном жире. Радема (Het kleurstofgehalte van melkvet. Radeema A. L.), Zuivel, 1958, 64, № 10, 235—236 (гол.)

Содержание каротина (K) было определено экстракцией 1 г молочного жира 10 мл смеси петр. эфира и  $C_6H_6$  (3:2) и измерением экстинкции (E) экстракта по ф-ле:  $E = 2 - \lg D$ , где D — светопропускание в процентах. Миним. содержание K — 2,4 мг/кг было найдено 4 апреля, к 30 мая оно возросло до 7,8, с 3 октября стало падать. Эти изменения связаны с переходом скота на подножный корм. Для придания зимнему маслу цвета летнего достаточного прибавить 5,5 мг/кг K. К. Герцфельд

62706. Свободные кислоты жирного ряда в сливочном масле и их влияние на определение содержания жира. Вилларт (Fria fettsyror i smör och deras inverkan på fetthaltsbestämningen. Willart Stig), Svenska mejeritidn., 1956, 48, № 14, 187—188, 191 (шведск.)

62707. Каталитическое действие солей железа и меди на процессы окисления сливочного масла. Мрочковский (Prooksydatywne dzialanie soli miedzi i zelaza w masle. Mroczkowski Stanislaw), Roczn. Państw. zakł. hig., 1957, 8, № 5, 431—453 (польск.; рез. русск., англ.)

Установлено, что железо, вводимое в масло с промывной водой или присутствующее в сливках, оказывает незначительное каталитическое действие на процессы окисления в сливочном масле, причем первое обладает большей каталитической активностью, чем второе. Железо в малых количествах оказывает большее каталитическое действие на окислительные процессы. Соли меди, введенные в масло с заквашенными сливками,

вызывают более интенсивное окисление, при хранении масла их присутствие ускоряет развитие пороков масла — салостого и рыбного привкусов. Медь, введенная в масло с промывной водой, не вызывает образования этих пороков.

А. Прогорович

**62708.** Привкус кокосового масла как порок молочного жира. II. Присутствие  $\delta$ -декалактона в сухих сливках, сухом цельном молоке и сгущенном стерилизованном молоке. Кини, Паттон (The coconut-like flavor defect of milk fat. II. Demonstration of  $\delta$ -decalactone in dried cream, dry whole milk, and evaporated milk. Keeney P. G., Patton Stuart), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 8, 1114—1119 (англ.)

Хроматографией на бумаге обнаружено наличие  $\delta$ -декалактона в сухих сливках, в сухом молоке и сгущенном стерилизованном молоке, имеющих привкус кокосового масла. Часть I см. РЖХим, 1958, 23118.

Н. Бойко

**62709.** О режиме пастеризации молока в сырделии. Тупицын В., Молочн. пром-сть, 1958, № 4, 39—40

Указывается на необходимость точного соблюдения режима пастеризации молока, идущего на выработку сыра ( $72 \pm 2-3^\circ$ ), что особенно важно при пользовании центробежными пастеризаторами.

Г. Н.

**62710.** Нарушение производственного процесса сырного завода, вызванное использованием молока, содержащего пенициллин (Vragen in verband met een penicillinstoring in een kaasfabriek. Sch.), Zuivel, 1958, 64, № 3, 44—45, 47 (гол.)

Молоко пригодно для переработки не ранее 4 суток по окончании лечения коров пенициллином.

К. Герцфельд

**62711.** Молочнокислые палочки в сыре чеддер. I. Применение избирательной среды для выделения и серологическая типизация с целью идентификации. Нейлор, Шарп (Lactobacilli in cheddar cheese. I. The use of selective media for isolation and of serological typing for identification. Naylor Jill, Sharpe M. Elisabeth), J. Dairy Res., 1958, 25, № 1, 92—103 (англ.)

Применение различных питательных сред для выделения и подсчета молочнокислых палочек в процессе созревания сыра чеддер показало, что наиболее пригодным является уксусный агар, приготовленный по методу Маббит и Зелинской (РЖХимБх, 1957, 6139). На этой среде молочнокислые палочки можно выделять даже при анализе свежего сыра, так как рост молочнокислых стрептококков полностью подавляется. Изучены биохим. и серологич. свойства выделенных молочнокислых палочек. Метод серологич. типизации вполне пригоден для идентификации большого кол-ва выделенных штаммов и для получения данных о видовом составе молочнокислых палочек в сырах.

В. Богданов

**62712.** К вопросу о содержании воды в сыре. Маллер (Moisture in cheese. Muller L. L.), Techn. Publ. Austral. Soc. Dairy Technol., 1957, № 6, 36—38 (англ.)

Обсуждается значение для качества сыра содержания в нем влаги, выраженное в % к обезжиренному сухому в-ву. В австралийском чеддере оптимальное содержание влаги должно быть  $53 \pm 1\%$ , а максимальное 56%.

А. Титов

**62713.** Финские сыры. Тимрот (Våra ostsorster. Timroth Irene V.), Kotitalous, 1958, 22, № 2, 49—51 (шведск.), 51—54 (финск.)

В Финляндии производят 13 сортов сыров, преимущественно твердых, из них для экспорта главным образом эмментальский.

К. Герцфельд

**62714.** Сравнительное исследование двух способов обработки сырной корки. Блау (Een vergelijkend onderzoek over twee wijzen van kaaskorstbehandeling. Blaauw J.), Zuivel, 1957, 63, № 2, 24—25, 27 (гол.)

Круги сыра гауда весом до 12 кг дважды с промывкой в 1 неделю натирали теплым ( $45^\circ$ ) льняным маслом; ежедневно сыры переворачивали, еженедельно чистили машиной с вращающимися щетками, раз в 4 недели обмывали 1,5%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; по второму методу сыры натирали льняным маслом 1 раз, еженедельно чистили наилоновой щеткой и вакуум-очистительной машиной, раз в 4 недели обмывали теплым 3%-ным р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Через 3,5 месяца хранения при  $16^\circ$  качество корки сыров по 8-балльной системе, обработанных первым способом, было 6,7, вторым 6,4 баллов, через 6 месяцев, соответственно, 5,3 и 4,9 баллов. Усушка была 13,18 и 13,56%.

К. Герцфельд

**62715.** Новые защитные покрытия для сыра. Веробьев А., Молочн. пром-сть 1957, № 10, 28—30

Исследована возможность применения низкомолекулярного полиизобутилена (I) марки П-20 и поливинилена (II) для покрытия сыра. Установлено, что введение в восковой состав 10—15% I или 2,5% II и 5—10% I и 5% II повышает прочность защитного покрытия и устраняет усушку сыра при созревании и хранении. Такие покрытия лучше предохраняют сыр от плесневения, увеличивают срок его хранения и значительно уменьшают затраты труда по уходу за сыром.

А. Прогорович

**62716.** Восково-канифольный состав для покрытия сыра. Яременко Н., Молочн. пром-сть, 1958, № 2, 36

Испытана новая восково-канифольная смесь, состоящая из 95% сплава «ДС» и 5% канифоли. Покрытие не разрушается и при разрезании сыра не загрязняет его тесто. Сыр имеет хороший внешний вид и вкусовые свойства сыра с обычным покрытием.

А. П.

**62717.** Микробиология поверхностей. Кейллинг (La bactériologie des surfaces. Keilling J.), Ind. aliment. et agric., 1957, 74, № 11, 749—751 (франц.)

Об источниках и составе микрофлоры, которая развивается на поверхности продуктов и упаковочных материалов, и о влиянии ее на качество продуктов. Особое внимание уделено порокам корки сыров, вызываемым поверхностной микрофлорой, и мерам предупреждения пороков.

В. Богданов

**62718.** Изучение натриевых солей триоксиглутаровой кислоты как плавителя сыра. Шубин Е. М., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 376—380

Натриевые соли триоксиглутаровой к-ты являются хорошими плавителями сыра, они способствуют получению высококачественных плавленых сыров, не уступающих сырам с Na-цитратом. Активная кислотность плавленых сыров с этими солями выше, чем сыров с фосфатами, что повышает стойкость при хранении. Оптимальная доза 2—2,5% безводн. соли.

Из резюме автора

**62719.** Индикаторный метод определения активной кислотности плавленого сыра. Ведяшкин П., Марьянская Л., Молочн. пром-сть, 1958, № 3, 39

Разработана методика определения активной кислотности плавленого сыра в производственных условиях. 2—3 г сыра растирают с 5—7 мл кипяченой воды, 5 мл этой смеси вносят в пробирку, приливают 0,5 мл или 8—10 капель индикатора (0,3%-ный р-р бромтимолблау и 0,4%-ный р-р метилропта в соотношении 1:1) и сравнивают со шкалой. Точность опре-



деления 0,3. Величину pH можно определять во время плавления массы и после него.

А. Прогорович  
62720. Способ заделки места отбора проб сыра. Главатских Б., Молочн. пром-сть, 1958, № 4, 33

В отверстие, сделанное шупом, вливают расплавленный состав ДС и выливают его, поверхность сырного теста покрывается слоем сплава, отверстие заделывают как обычно. После такой обработки места отбора проб плесенью не поражаются.

Г. Н.  
62721. Оборудование автомашин для перевозки сыра в междоуездное хранилище. Макарьин А., Молочн. пром-сть, 1958, № 4, 20—24

62722. Производство молочных белковых концентратов. Черная, Калабурсова (Výroba mléčných bílkovinných koncentrátů. Černá Eva, Kalaburovová Marie), Výživa lidu, 1957, 12, № 2, 24 (чешск.)

Сообщение о выработке в полупроизводственных условиях нескольких видов белковых концентратов из обезжиренного молока. Указано, что содержание белков в сухом в-ве концентрата выше, чем в сухом в-ве молока, а содержание жира, лактозы и солей — ниже. Отмечено лечебно-диетич. значение концентрата, приготовленного с применением ацидофильной палочки.

Г. Титов  
62723. Производство кислотного казеина непрерывным способом. Бьюкенен (Hydrochloric acid casein. The continuous precipitation process. Buchanan R. A.), J. Agric., 1957, 55, № 8, 527—529, 531, 533—534 (англ.)

Изложена технология и оборудование непрерывного способа произ-ва казеина с осаждением HCl. На 1000 л обезжиренного молока расходуется 6—7 л 36%-ной HCl, растворенной в воде в соотношении 1:6. Р-р HCl и молоко, нагретое в пластинчатом аппарате или паровым эжектором до 43,5—44,5°, поступают через смесительно-дозировочный клапан, где они тщательно смешиваются, в осадочный аппарат. Для обеспечения полного осаждения казеина молока и образования сгустка смесь последовательно проходит через разделенные перегородками чаны. В последнем чане через 20 мин. после поступления свежей смеси в аппарат сформовавшийся сгусток осаждается на дно, откуда наклонный ковшевой конвейер подает его сначала под струю холодной воды, затем в промывочный чан. Из последнего сгусток подается другим конвейером на отжимные вальцы, с которых поступает на сушилку. На конвейерах сгусток движется по мелкоячеистой сетке, через которую сыворотка стекает обратно в главный осадочный чан. Вся установка производительностью до 13 т молока в час обслуживается 1 рабочим. Полученный казеин иногда имеет повышенную зольность, что может быть вызвано недостаточным кол-вом к-ты, недогретым молоком, наличием газообразующих микроорганизмов в начальном молоке или прососом воздуха в продуктопроводах.

М. Бенсон  
62724. Применение испарителей-аккумуляторов холода в молочной промышленности. Филинов В., Молочн. пром-сть, 1958, № 4, 27—30

Аккумуляционное охлаждение ледяной водой имеет большие преимущества по сравнению с рассольным.

Из резюме автора  
62725. Совершенствование процессов и аппаратов молочной промышленности на базе электрификации. Кук Г., Молочн. пром-сть, 1958, № 4, 5—8

62726. Мясо. Джеррард (Meat. Gerrard Frank), Food Manufacture, 1957, 32, № 2, 61—64 (англ.)

Обзорная статья о поголовье скота и птицы в Великобритании; о состоянии торговли в ее доминионах и Аргентине. Приведены данные о применении антибиотиков для увеличения сроков хранения и ускоре-

ния созревания мяса. Мясо, обработанное хлортетрациклином из расчета 2 мг/кг, сохранялось при 5° в течение 13 дней вместо 7 дней. Мясо приобретает необходимую нежность через 48 час. при ~ 20°. Для увеличения срока хранения птицы ее погружают на несколько минут в холодную воду, содержащую хлортетрациклин в кол-ве 10 мг/л. Указана возможность получения хороших результатов при добавлении антибиотиков в рассол при посоле окороков. Сообщено о применении CO<sub>2</sub> для анестезии свиней перед убоем. о применении в колбасном произ-ве высокоскоростных куттеров с автоматич. регулированием скорости вращения ножей и чаши, с уменьшением нагревания фарша во время куттерования, о применении нового оборудования для измельчения вареного, сырого и мороженого сырья до пастообразного состояния.

В. Крылова  
62727. Мясокомбинат. — (Eight-year plan brings inspected plant to Greenlee.—), Nat. Provisioner, 1956, 135, № 20, 28—31 (англ.)

Планировка, оборудование, строительные конструкции и ассортимент продукции мясокомбината фирмы Greenlee Packing Co. (США). Производительность предприятия 200 голов крупного рогатого скота в смену и 22,5 т колбасных изделий в неделю. Приведены схематич. планы мясокомбината.

Г. Любовский  
62728. Боевская переработка крупного рогатого скота. — (Plant embodies ideas of 25-year veteran.—), Nat. Provisioner, 1957, 136, № 5, 14—18, 20 (англ.)

Краткое описание технологич. процесса и оборудования реконструированного мясокомбината в г. Су-Сити (США). Предприятие перерабатывает в неделю 5000 голов крупного рогатого скота, а после окончания работ по расширению холодильника — до 6000 голов. Пропускная способность линии обвалки 500 туш в день. Убойный зал оборудован кондиционером воздуха, снижающим т-ру в жаркое время до 25,5° при наружной т-ре 40,5°. Охлаждение и хранение мяса осуществляются в общей камере с распределением холодного воздуха через отверстия в ложном потолке. Субпродукты замораживаются в упаковке при —29°. Холодильная установка состоит из 8 компрессоров производительностью по 120 000 ккал/час. Приведена схема планировки.

Г. Любовский  
62729. Углекислый метод предубойного оглушения свиней. Бломквист (The CO<sub>2</sub> method of stunning pigs for slaughter. Blomquist S. M.), Food Manufacture, 1957, 32, № 5, 230—233 (англ.)

Изложено физиологич. действие CO<sub>2</sub> на организм животного. Приведены результаты работ Датского н.-и. мясного ин-та, показавших, что CO<sub>2</sub> является эффективным и быстродействующим средством для предубойного оглушения свиней, обеспечивающим хорошее обескровливание животных и отсутствие мышечных кровоизлияний, характерных для оглушения электрич. током, а также нормальную стойкость мяса при хранении. Конц-ия CO<sub>2</sub> должна быть в пределах 65—75%. Продолжительность наркоза после удаления животных из газовой камеры 2 мин. Приведены схема устройства для оглушения с помощью CO<sub>2</sub>, сравнительные данные о бактериальной загрязненности туш и pH мяса при разных методах оглушения. Библ. 15 назв.

Г. Любовский  
62730. Определение убойных выходов кроликов в зависимости от упитанности. Иванова Н. Ф., Шинкевич Н. Н., Горшкова З. И., Сб. студ. работ, Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 34

62731. Влияние антибиотиков, добавляемых в корм скота, на качество мяса. Баретта (De invloed van het gebruik van veevoeder met antibiotica op de kwaliteit van het slachtdier. Baretta J. W.),

Tijdschr. diergeneeskunde, 1957, 82, № 20, 796—807 (гол.; рец. англ., франц., нем.)

Литературные данные и исследования автора показали, что добавление антибиотиков в рацион при откорме свиней не оказывает заметных изменений на качество мяса. Библи. 22 назв. Из резюме автора

**62732. Повышение качества баранины. Мьюрхед** (Producing better lambs. Muirhead D. B.), J. Dept Agric. S. Australia, 1956, 60, № 5, 193—201 (англ.)

Приведены основные требования стандартов и весовые категории экспортной баранины. Рассмотрены факторы, влияющие на сортность и качество туш, и наиболее распространенные причины медленного роста ягнят. Указаны методы разведения и выращивания овец, обеспечивающие увеличение продукции мяса высоких кондиций с единицы земельной площади.

Г. Любовский

**62733. Объективные показатели качества мяса и шпига корнваллийской и седистой пород свиней. Гофман, Кюрбс** (Objektive Qualitätsbestimmungen des Fleischeh und Fettes bei verschiedenen schweren Cornwall- und Sattelschweinen. Hofmann F., Kürbs R.), Tierzucht, 1956, 10, № 11, 365—368 (нем.)

Приведены хим. исследования 76 проб мяса и шпига свиней корнваллийской и седистой пород весом 20—200 кг. Описана методика определения хим. состава мяса и шпига, толщины мышечных волокон и цвета мяса. Установлены объективные качеств. показатели мяса и шпига свиней этих пород. И. Шахунянец

**62734. Производство мороженных мясных полуфабрикатов.**— (Frozen steak puts small plant in big time.—), Nat. Provisioner, 1956, 135, № 17, 14—15, 33, 35 (англ.)

Описаны технологич. процессы и оборудование з-да мясных полуфабрикатов в Детройте (США). Формовка брикетов из фарша («патти») производится на 2 конвейерных линиях, оборудованных машинами со сменными матрицами различной формы. Производительность машины 2000 брикетов в час, весом 143—454 г. Брикеты замораживают при  $-40^{\circ}$ , затем упаковывают в прозрачные пакеты. Для изготовления слоеных бифштексов мороженные мясные блоки нарезают на тонкие ломты, которые группируют в порции, поступающие на конвейер, оборудованный машинами для рыхления и прессования. Г. Любовский

**62735. О запахе в рефрижераторе. 2. О веществах, обуславливающих запах в камерах для холодильного хранения мяса. Танигава Эйити, Мотохиро Тэрусигэ, Райто, Refrigeration, 1957, 32, № 361, 733—735 (японск.)**  
Часть 1 см. РЖХим, 1957, 29099. Г. Н.

**62736. Определение пищевой ценности грудных и бедренных мышц кур. Горобец Р. А., Сб. студ. работ., Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 29—31**

Химический состав грудных и бедренных мышц (в %): влаги соответственно 62,12 и 66,8, жира 7,6 и 10,8, белка 27,22 и 19,13, золы 1,3 и 1,0, экстрактивных в-в 1,82 и 2,77. Содержание полноценных белков в грудных мышцах 25,1%, в бедренных 16,7%.

А. Прогорович

**62737. Обработка водоплавающей птицы на конвейере. Орлицкий, Таборский** (Taśmowa obróbka drobiu wodnego. Orlicki J., Taborski A.), Przegl. jajcz.-drob., 1958, 6, № 1, 17—18 (польск.)

Введение конвейера для обработки водоплавающей птицы, по которому тушки передвигаются подвешенными на крюках, дало хорошие результаты. Улучшена обработка птицы, производительность возросла на 200%, себестоимость уменьшена в 2 раза, улучшена организация труда. З. Фабинский

**62738. Применение холода при хранении мяса птицы. Мартин-Калама** (El friso industrial en la conservación de carne de aves. Martin Calama Angel), Avicultura, 1957, № 58, 7—10 (исп.)

Описана техника подготовки птицы для замораживания. Предназначенная для убой птицы должна быть здоровой, для получения мяса оптимального качества необходим предварительный отдых птицы перед убоем. В течение суток до убой птицы не должны ничего потреблять за исключением питьевой воды и небольшого кол-ва соли, что способствует очищению органов пищеварения. При убой птицы следует стремиться к возможно меньшим порезам, так как они являются источником проникновения микроорганизмов в тушку. Ошипывание следует производить немедленно после убой или после предварительной обработки водой с т-рой  $60-70^{\circ}$ . По вопросу о том, следует ли хранить тушки с потрохами или без них, существуют различные мнения, но в 1-м случае необходимо обеспечить полное освобождение органов пищеварения. Следует потрошить птицу для длительного хранения или для хранения в пакетах из пластика и можно не потрошить при немедленном замораживании и кратковременном хранении. Г. Логинова

**62739. Исследования однофазной холодильной обработки битой птицы. Зёлецкий** (Badania nad jednostopniową obróbką chłodniczą drobiu bitego. Ziółceki J.), Przegl. jajcz.-drob., 1957, 5, № 11, 11—12 (польск.)

Сравнивали однофазный, без предварительного охлаждения, и двухфазный методы холодильной обработки битой птицы и их влияние на время, необходимое для понижения т-ры тушки до  $-8^{\circ}$ , и величину усушки и качество во время хранения. Констатируется, что охлаждение тушки протекает одинаково. На качество птицы и величину усушки однофазный метод отрицательно не влияет. З. Фабинский

**62740. Замораживание и хранение дичи. Ханнан, Шеперд, Шримптон** (Refrigeración y almacenaje de la volatería. Hannan R. S., Shepherd J., Shrimpton D. H.), Avicult. esp., 1957, 5, № 50, 12, 15, 16, 41 (исп.)

Произведено сравнительное изучение применяемого в Англии сухого охлаждения и применяемого в США охлаждения с использованием воды и льда, а также антибиотиков и ионизирующих излучений. Длительность охлаждения зависит от веса тушки, способа охлаждения, а также особенностей установок. По скорости охлаждения первое место занимает охлаждение льдом и водой, далее следуют: охлаждение током холодного воздуха при скорости 167,5 м/мин, охлаждение током холодного воздуха при скорости 15,25 м/мин и охлаждение холодным воздухом при медленной циркуляции. Эффективность контактного метода аналогична эффективности последнего способа. Способ охлаждения влияет на вес тушки. Вес уменьшается при применении потока сухого воздуха и увеличивается при применении воды и льда. При хранении непотрошеной дичи первым признаком ее порчи является появление позеленения, что считают результатом деятельности микроорганизмов кишечника. Подтверждена эффективность применения ауреомицина при охлаждении птицы с применением воды и льда. Установлена непригодность его при охлаждении сухим способом. Г. Логинова

**62741. Пряный посол языков через кровеносную систему. Кулыгина Е. М., Сб. студ. работ., Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 10—12**

Исследование процессапряного посола языков инъекцией рассола при  $60^{\circ}$  через кровеносную систему показало, что при горячем посоле происходит быстрое



проникновение посолочных ингредиентов в ткани языка и длительность посола сокращается до 1,5—2 часа. Языки пряного посола после копчения имеют более приятный вкус и аромат.

**62742. Посол мяса в тузлуке и его влияние на цвет мяса.** Янкович (Salamurenje mesa i uticaj ovog na boju mesa. Janković Aleksandar), Tehnika, 1957, 12, № 7, Prehranbena ind., 11, № 7, 105—107 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Рассмотрены причины изменения цвета мяса во время его переработки, в частности в процессе засола в тузлуке. Рассмотрены структура и свойства пигментов, р-ции, обусловленные применением селитры, и роль микроорганизмов. Для стабилизации цвета применяют: аскорбиновую к-ту, На-аскорбинат, никотиновую к-ту, смеси глутамата с аскорбиновой к-той и фосфатами. Применение этих смесей ускоряет процесс посола мяса и улучшает аромат и цвет.

**62743. Американские методы быстрого посола мяса.** Кооп (Amerikaanse snelpekmethoden. Кооп L.), Conserva, 1956, 5, № 1, 21—23 (гол.)  
Обзор. Библ. 5 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 34316.

**62744. К вопросу ароматообразования в окороках горького посола.** Бородавка Л. А., Костюнина В. Г., Мостипаненко Г. А., Янченко А. Г., Сб. студ. работ., Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 9—10

Установлено, что посол окороков при повышенных т-рах (начальная т-ра рассола 60°, в конце посола 45°, продолжительность посола 9 час.) не предотвращает возникновения ярко выраженного аромата «ветчинности» при последующем длительном хранении при 15° (5 месяцев). Выдерживание сырокопченых окороков при 40° ускоряет ароматообразование, но при увеличении срока выдержки до 8—9 суток появляется загар.

**62745. Химико-бактериологическое изучение ветчины.** Фойш-Морос (Estudio quimico-bacteriológico del jamón en dulce. Foix Moros Juan), Inform. Conserv., 1957, 5, № 37, № 9—14 (исп.)

Описан способ произ-ва вареной консервированной ветчины. Ветчину варят при 100° в течение  $\geq 20$  мин. и 85—95° в течение 3—4 час. и pH < 6 (5,5—5,8). После варки ветчину закладывают в банки и заливают стерильным р-ром желатин. Указаны меры предосторожности, которые следует соблюдать во избежание заражения продукта микроорганизмами, что часто является следствием применения желатинизированного качества, в которой могут содержаться микроорганизмы типа: *Enterobacteriaceae*, *Micrococcaceae*, *Lactobacteriaceae* и даже *Bacillus Clostridium*. Необходимо помнить, что о качестве желатинизации нельзя судить по ее внешнему виду и следует применять желатинизацию с возможно меньшим содержанием бактерий. В упакованной в банки ветчине встречаются болезнетворные *Clostridium botulinus*, *Cl. perfringens*, *Cl. sporogenes* и *Cl. bifementans*. Они очень теплоустойчивы, особенно *Cl. sporogenes*, которые разлагают белки до солей аммония с образованием NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>. Споры могут выдерживать > 1 часа кипячения. Токсины разрушаются при длительном кипячении. К болезнетворным относятся сальмонеллы. Споры их разрушаются при 60—70°, а токсины выдерживают  $\leq 120^\circ$ . К бактериям не токсичным, но вызывающим порчу продукта относятся фекальные стрептококки и группа стрептококков, разжижающих желатин, они легко разрушаются при 70—75°. Описаны способы изолирования и идентификации бактерий, а также определения в ветчине SO<sub>2</sub>, борной, салициловой и бензойной к-т, формальдегида, крахмала, натуральных и искусств. красителей.

Г. Логинова

**62746. Производство колбасных изделий.**— (It's always open house at Trenkle's.—), Nat. Provisioner, 1957, 136, № 7, 17—21 (англ.)

Кратко описаны оборудование и ассортимент продукции колбасного з-да фирмы Н. Trenkle Co. в штате Айова (США). Сосиски, сардельки, болонская и ливерная колбасы выпускаются в натуральной кишечной оболочке.

**62747. О процессе куттерования мяса.** Лаврова Л., Воловинская В., Дыклоп В., Крылова В., Меркулова В., Мясная индустрия СССР, 1958, № 1, 11—14

На основании исследований изменений физ. свойств фарша, качества приготовленной из него колбасы и потерь при термич. обработке в зависимости от продолжительности куттерования установлено, что для получения высоких выходов колбасы хорошего качества говяжье мясо высшего сорта следует обрабатывать в куттере малой модели емк. 40 л с тремя серповидными ножами 9 мин., I и II сортов — 12 мин., свинину нежирную и полужирную 9 мин. Повышение т-ры мяса при куттеровании ограничивает продолжительность этого процесса. Интенсивное механич. воздействие на белки мяса при т-ре > 20° может вызвать частичную денатурацию белка, что понижает способность мяса удерживать воду при тепловой обработке и приводит к снижению выхода колбасы и образованию бульонных отеков.

**62748. Микрофлора дефектной сырокопченной колбасы.** Коретти (Die Bakterienflora fehlerhafter Rohwürste. Coretti K.), Arch. Lebensmittelhyg., 1958, 9, № 2, 32—35 (нем.)

Установлено, что пороки цвета сырокопченной колбасы обусловлены деятельностью лактобацилл (*Lb. plantarum*, *leichmanii*, *buchneri* или *pastorianus*, *brevis*). Добавление сахара выше нормы и высокая т-ра сушки и копчения способствуют появлению подобных пороков. Описаны способы определения лактобацилл в сырокопченной колбасе, свойства изолированных лактобацилл, влияние лактобацилл на процессы созревания. Пороки, вызванные жизнедеятельностью бактерий группы *Mesentericus-Subtilis*, наблюдаются в редких случаях. Библ. 30 назв.

**62749. Salmonella anatum в колбасах.** Зилафф (Salmonella anatum in Würsten. Sielaff H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1957, 8, № 1, 3—4 (нем.)

Описаны случаи пищевых отравлений мясными и колбасными изделиями, зараженными бактериями группы сальмонелл. Из 2000 кг колбасы, представленной в лабораторию для бактериологич. исследования, у 65% колбас обнаружены патогенные микробы *Salmonella anatum*. Дан обзор литературы о причинах заражения мясопродуктов патогенными микробами и о методике проведения бактериологич. анализов для более точного установления наличия бактерий группы сальмонелл. Библ. 17 назв.

**62750. Факторы, обуславливающие потемнение внутренней поверхности жестяных банок с японским консервированным мясом яматони.** Обата, Сакамура, Исекава, Мидзутани (Obata Yataro, Sakamura Sadao, Ishikawa Yoshinori, Mizutani Junya), Нихон ногай кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 31, № 8, 585—587 (японск.)

**62751. О получении пенообразователя (ПО-6) из крови.** Тульчевский М. Г., Сб. студ. работ., Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 15—16

В результате лабор. и производственных опытов рекомендовано использовать кровь всех видов убойных животных для получения пенообразователя ПО-6. Про-

должительность гидролиза крови может быть сокращена с 3—3,5 часа до 1,5—2 час. А. Вавилова

**62752. Установление количества и химического состава отходов, получаемых при центрифугировании говяжьих рубцов.** Осадчая Н. П., Шунькова Э. С., Плущевская Н. Н., Лернер Ш. Ш., Раввина Х. А., Золотов Н. П., Бабаев В. Д., Заяе Ю., Сб. студ. работ., Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 12—13

Количество отходов после центрифугирования говяжьих рубцов составляет 32,4—33,5% к весу нецетрифугированных рубцов. Хим. состав отходов (в %): вода 74,8, жир 12,1, зола 1,5, белки 4,6. Отходы целесообразно перерабатывать на технич. жир и кормовые туки. А. П.

**62753. Замораживание яичного меланжа.** Морено-Кальво, Муньос-Дельдаго-Ортис, Муньос-Дельдаго-Ортис (Congelacion de huevos liquidos. Moreno Calvo José, Muñoz-Delgado Ortiz Luis, Muñoz-Delgado Ortiz Jose Antonio), Ganadería, 1958, 16, № 177, 133—135 (исп.)

Обзор. Библ. 30 назв.

**62754. Влияние пастеризации на качество и бактериальную обсемененность яичного меланжа.** Щепула, Щепула (Wplyw pasteryzacji na jakość i obraz mikrobiologiczny masy jajowej. Szczepuła Wanda, Szczepuła Jan), Przem. spożywczy, 1958, 12, № 1, 21—27, (польск.: рез. русск., англ., нем., франц.)

Кратковременная пастеризация яичной массы в пластинчатых пастеризаторах перед замораживанием, введенная в ПНР с 1952 г., значительно снижает кол-во бактерий в меланже; титр кишечной палочки составляет 0,1 и выше. Патогенная микрофлора при пастеризации погибает. Физ.-хим. и органолептические свойства меланжа в результате пастеризации яичной массы не изменяются.

Из резюме авторов

**62755. Переработка рыбы на траулерах типа «Пушкин».** Мадейчик (Przetwórstwo ryb na trawlerach-przetwórnich typu «Puszkina». Maciejczyk Jerzy), Gospod. rybna, 1957, 9, № 11, 14—18 (польск.)

Описаны советский траулер «Пушкин» и технологич. процесс переработки рыбы на нем. З. Фабянский

**62756. Исследование пищевых достоинств бомбейских креветок. Часть I. Химический состав креветок.** Шейхмахмуд, Магар (Studies in the nutritive value of Bombay prawns. Part I. Chemical composition of prawns. Shaikmahmud Fatema, Magar N. G.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 1, 44—46 (англ.)

Из пяти видов изученных креветок наивысшее содержание жира, белковых в-в и минер. солей найдено у *Peneus penicillatus*. У наиболее распространенной креветки *Parapencopsis stylifera* содержание жира подвержено сезонным колебаниям и достигает максимума в марте, апреле и мае; содержание белков и минер. в-в не зависит от времени года. Зрелые особи содержат больше жира и меньше минер. в-в, чем молодые.

А. Травин

**62757. Позеленение мяса тунца.** Ямасита, Такахаши, Мацусака, Рэйто, Refrigeration, 1957, 32, № 358, 535—563 (японск.)

**62758. Исследование химизма изменения структуры мороженого мяса голубого краба.** Моррисон, Витч (An investigation of the chemistry of texture changes of frozen blue crab meat. Morrison George S., Veitch Fletcher P.), Commenc. Fish. Rev., 1957, 19, № 10, 1—5 (англ.)

Увеличение жесткости мяса крабов при хранении его в замороженном состоянии обычно объясняют денатурацией белков или высыханием. Проведено исследование с целью выяснения роли ферментов в уве-

личении жесткости. Опыты проводили с образцами мяса голубого краба, взятыми из задних клешней после варки обычным способом. Образцы помещали в герметич. тару и хранили 2 суток при  $-22^{\circ}$ , а затем до 345 суток при  $-17^{\circ}$ . Периодически производили определение pH и интенсивности дыхания тканей (в аппарате Варбург). Установлено, что при хранении тканей в замороженном состоянии pH меняется незначительно (вероятно вследствие их естественной буферности) независимо от длительности хранения и сильно варьирует для различных образцов. Отмечена весьма незначительная интенсивность дыхания тканей, кол-во поглощенного  $O_2$  эквивалентно кол-ву образовавшейся  $CO_2$ . Сделан отрицательный вывод об участии ферментов в изменениях, происходящих в мясе крабов при хранении в замороженном состоянии. Предположено, что замеченный обмен газов является результатом окисления углеводов. А. Юдицкий

**62759. Консервирование рыбы и рыбных продуктов.** Тарр (Konservierung von Fischen und Fischwaren. Tarr H. L. A.), Allgem. Fischwirtschaftszeitung, 1957, 9, № 39—40, 27—30 (нем.)

Обзор физ. и хим. методов консервирования рыбы. Лучшим консервантом признан Na-нитрит, но в случае его применения замечено ускорение окислительного прогоркания морской рыбы. Из испытанных антибиотиков лучшие результаты получены для хлортетрациклина (I). Установлено сильное консервирующее действие I на измельченное мясо рыбы при дозах 0,5—1,0 мг/кг. При консервировании креветок, устриц и вареного мяса крабов требуются большие кол-ва I. Последний применяют в виде добавок ко льду или р-ра для вымачивания, или опрыскивания рыбы. Рассмотрена возможность «привыкания» человеческого организма к бактериям к антибиотикам. Установлено, что при тепловой обработке продуктов, консервированных I, последний переходит в необладающий бактерицидными свойствами изо-I. При содержании во льду 2—4 мг/кг I в филе было обнаружено 0,6 мг/кг I, а после варки оставалось 0—0,3 мг/кг I. При варке рыбы инактивируется 90—95% I. Ввиду того что I локализуется в коже, потребитель потребляет ~0,1 мг/кг I. Для потребления дневной терапевтической дозы (1 г антибиотика) потребуется съесть 1 т сырой или 10 т вареной рыбы.

А. Юдицкий

**62760. Идентификация розового пигмента консервированного тунца.** Браун, Таппел (Identification of the pink pigment of canned tuna. Brown W. Duane, Tappel A. L.), Food Res., 1957, 22, № 2, 214—221 (англ.)

На основании изучения спектра отражения и спектра поглощения пигмент отнесен к гемохрому, который образуется в результате р-ции гема миоглобина или гемоглобина с денатурированным глобином или никотинамидом, присутствующими в мясе тунца. В консервированном мясе тунца розовый пигмент может быть стабилизирован добавлением гемохромобразующих соединений (напр., никотинамида) и (или) восстановителей (аскорбиновой к-ты).

С. Елманов

**62761. Восстановление тетразолия как показатель порчи консервированной рыбы.** Рао, Наир, Вассан (Tetrazolium reduction as an index of spoilage in cured fish. Rao S. V. Suryanarayana, Narayana M., Rajendranathan, Valsan A. P.), Current Sci., 1956, 25, № 12, 396—397 (англ.)

Изменение окраски бромистого трифенилтетразолия, наблюдаемое визуально при добавлении его к экстракту из мышц рыбы, является более чувствительным показателем степени бактериальной порчи рыбы, чем содержание общего азота летучих в-в. Ведется работа по стандартизации условий проведения этого определения. С. Е.



62762. Образование сульфидов в жестяных банках с консервированным тунцом. Пиго, Стансби (La sulfuración en las latas de conservas de atun. Pigot Georges, Stansby M. E.), Inform. conserv., 1957, 5, № 39, 13—14 (исп.)  
Обзорная статья.

Р. Г.

62763. Изучение новых методов переработки мяса кальмара I. Производство заменителя сыра из белковых веществ мяса кальмара. Китабаяси, Накамура, Судо (Kitabayashi Kunitsugu, Nakamura Kunisuke, Shudo Katsuo), Хокусуйси гэнпо, 1957, 14, № 10, 423—425 (японск.)

62764. Технический прогресс промышленности пищевых концентратов в 1958 г. Язвинский (Postęp techniczny przemysłu koncentratów spożywczych w r. 1958. Jaźwiński Edward), Przetwórn. owoc-warz. i koncentr., 1958, 2, № 1, 1—3 (польск.)

62765. Вещества, препятствующие слипанию сыпучих материалов. Уотсон (Anti-caking agents. Now evaluated. How applied. Watson Jack), Food Engng, 1957, 29, № 8, 85—86 (англ.)

Описаны способы испытания эффективности в-в, применяемых для устранения образования комков сыпучих материалов (соли, сахарного песка и т. п.). Определяется текучесть смесей испытываемых в-в с солью при различных их конц-ях и при различной влажности соли. Степень текучести характеризуется кол-вом смеси, вытекающей в течение определенного времени (60 сек.) из перевернутого и механически встряхиваемого сосуда стандартной формы. Помимо этого испытывается степень прилипания в-ва к соли путем определения кол-ва пыли, образуемой смесью при сильном встряхивании ее на вибрирующих ситах в пылеотделительном аппарате в течение 30 сек.

С. Светов

62766. Технический прогресс в табачной промышленности. Рыба (Technický vývoj v tabákovém průmyslu. Ryba F.), Průmysl potravin, 1958, 9, № 2, Příloha, 10—16 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассмотрены вопросы, связанные с усовершенствованием табачного произ-ва Чехословакии.

Г. Н.

62767. Изучение углеводов табака. Часть I. Свободные сахара и сахара, входящие в состав глюкозидов в зеленых листьях японского желтого табака. Часть II. Полисахариды листьев желтого табака. Мидзуно, Кимпэ (Mizuno Takashi, Kimpe Tadao), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan., 1957, 31, № 5, 297—299; № 11, 830—832 (японск.)

62768. Полярографическое определение никотина в выращиваемых табаках. Наньо, Меламед (Détermination polarographique de la nicotine dans les tabacs de culture. Nagniot Paul, Melamed Nasser), Chim. analyt., 1958, 40, № 1, 3—7 (франц.)  
Изложена методика полярографич. определения суммы никотина и норникотина и отдельно одного никотина в *Nicotiana rustica* и *Nicotiana tabacum*. Приведены данные зависимости результатов определений от pH.

Г. Диккер

62769. Выделение и определение некоторых компонентов конденсата табачного дыма. Дюрен, Козак (Isolation and identification of some components of cigarette smoke condensate. Duuren Benjamin L. van, Kosak Alvin I.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 473—475 (англ.)

Две фракции, выделенные из конденсата дыма сигарет, представляют наибольший интерес по своей канцерогенной активности. Исследована фракция, которая содержит летучие, основные, нерастворимые в ацетоне в-ва и некоторые алифатич. углеводороды, а также 4,9% смол. Эта фракция содержит смесь к-т с длинными цепями и фенолов. Методом хроматографии

установлено, что метиловые эфиры представляют собою смесь эфиров нормальных монокарбоновых к-т с длинными цепями. Спектральным и хроматографич. анализом в газовой фазе найдены к-ты с 13—18 атомами С, причем превалирует пальмитиновая к-та. Найдены следы к-т, содержащих до 27 атомов С. Выделены и идентифицированы олеиновая и линоленовая к-ты. Кислая фракция содержит также более сложные ненасыщ. жирные к-ты, продукты их окисления и фенолы. Нейтр. фракция представляет собою углеводороды с длинными цепями, а также ненасыщ. кетоны с длинными цепями. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1957, 19428.

Г. Диккер

62770. Применение хроматографии на бумаге для определения алкалоидов табака. Перлус, Немет (Papírkromatográfás módszer dohányalkaloidok meghatározására. Perlusz Tibor, Németh László), Elelm. ipar, 1957, 11, 9—10, 220—224 (венг.)

Водную вытяжку, полученную по частичной модифицированному методу Беляева (Сб. работ по химии табака, 1948, IX, 173), хроматографируют на бумаге, обработанной фосфатным буфером, с применением в качестве р-рителя *n*-бутанола и в качестве проявителей анилина и паров BrCN. При качеств. анализах отдельные алкалоиды идентифицируют по  $R_f$ , по цвету и флуоресценции в УФ-свете. Для колич. определения соответствующий участок бумаги обрабатывают водой и после прибавления фосфатного буфера (содержащего 1% анилина) и р-ра BrCN фотометрируют. Приведены эмпирич. ф-лы для вычисления на основе найденной экстинкции, процент никотина, анабазина и норникотина. Основное преимущество метода состоит в том, что соответствующим выбором pH буферного р-ра можно величину  $R_f$  менять таким образом, чтобы алкалоиды, присутствующие в большом кол-ве, не маскировали присутствия других. Напр., при определении никотина с pH буфера 5 ( $R_f = 0,32$ ) отчетливо обнаруживается миним. кол-во никотина, с  $R_f = 0,86$ ; pH 8 облегчает определение никотиновой к-ты ( $R_f = 0,23$ ) в присутствии большого кол-ва норникотина ( $R_f = 0,59$ ). Библ. 28 назв.

С. Розенфельд

62771. Хроматографический метод определения капсаицина в эфирном масле паприки и продуктов из него. Холло, Гал, Шютё (Chromatographische Bestimmung von Capsaicin in Paprikaöl und Paprika-Produkten. Holló J., Gal J., Sütő J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 12, 1048—1049 (нем.)

Для отделения капсаицина от сопутствующих в-в, главным образом красящих соединений (капсантин, капсорубин, цеаксантин, крипоксантин, каротин и лутеин), применена хроматографич. колонка с  $Al_2O_3$  (по Брокману). Эфирное масло паприки растворяют в ксилоле (1 мл р-ра содержит 25 мг эфирного масла) и пропускают через колонку, увлажненную ксилолом. Гидрофильный адсорбент задерживает капсаинин, который вымывают  $CHCl_3$ . Элюат сгущают до 5 мл, добавляют 30 мл петр. эфира, переносят в делительную воронку и встряхивают с 10 мл 0,1 н. NaOH. В мерной колбе нейтрализуют щел. р-р капсаицина 0,1 н. HCl и доводят водой до 100 мл. Отбирают отсюда 10 мл в 50-мл мерную колбу, вносят 3 мл буфера Терью (*Industr. and Engng Chem.*, 1929, 21, № 4, 343), 1 мг спирт. р-ра дибромхинонхлоримида, доводят до метки, выдерживают 30 мин. и фотометрируют.

В. Гурни

62772. Исследование консервированного хрена. VIII. Новый метод производства. Кодзима, Мацусита (Kojima Misao, Matsushita Bun'ichi), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 3, 90—94 (японск.; рез. англ.)

Хрен японский (*Eutrema wasabi* Maxim) нагревают при 65° в течение 15 мин. в 5%-ном р-ре NaCl, содер-

жащем 0,05%  $\text{CuSO}_4$ , охлаждают, режут на мелкие кусочки, добавляют сухую горчицу и глицерин, перемешивают, добавляют барду сака, нагретую при  $70^\circ$  в течение 30 мин., соль, сахар и  $\text{CaCO}_3$  и снова перемешивают. Полученный продукт имеет лучший цвет, вкус и запах, чем приготовленный обычным способом, и не изменяет своего качества при хранении в течение ~ 1 месяца. Часть VII см. РЖХим, 1958, 59207

Г. Новоселова

62773. Душистые вещества для пищевых продуктов (в Японии), Корё, 1957, № 46, 115—120 (японск.)

62774. Синтетические каротиноиды как пищевые красители. Ислер, Линдлар, Монтанон, Рюэгг, Соси, Целлер (Synthetische Carotinoide als Lebensmittelfarbstoffe. Isler O., Lindlar H., Montanon M., Rüegg R., Saucy G., Zeller P.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1956, 47, № 3, 183—190 (нем.; реф. англ., франц.)

Схематическое описание синтеза  $\beta$ -каротина из  $\beta$ -иона, 7,7'-дигидро- $\beta$ -каротина из  $\beta$ - $\text{C}_{19}$ -альдегида, 3,4-3',4'-bis-дегидро- $\beta$ -каротина из ненасыщ.  $\text{C}_{19}$ -альдегида, зеаксантина из 4'-ацетокси- $\beta$ - $\text{C}_{19}$ -альдегида и ликопина из диаллола и кроцетиндиальдегида. Физ.-хим. и биол. методами установлена идентичность синтезированных в-в с соответствующими природными в-вами. Отмечено значение каротиноидов как природных красителей для пищевых продуктов. Получаемый в настоящее время в промышленных масштабах  $\beta$ -каротин применяется для окрашивания маргарина, жиров и масел, возможно его применение для окрашивания сливочного масла и сыра.

В. Никонова

62775 К. Хранение и переработка сельскохозяйственных продуктов. Радучев (Съхранение и преработка на селскостопанските продукти. Радучев Стефан Л., София, Земиздат, 1957, 288 с., ил., 7.05 лв.—Литогр. изд.) (болг.)

62776 К. Технология приготовления пищи. Учебник для I курса промышленных училищ общественного питания. Гаврилова, Камбурова, Бозукова (Технология за приготвянето на храната. Учебник за I курс на пром. уч-ща по обществ. хранене. Гаврилова М., Камбурова Е., Бозукова Л. София, Нар. просв., 1957, 240 с., ил., 9.20 лв.) (болг.)

62777 К. Краткий справочник технолога хлебопекарного производства. Ройтер И. М., Михелев А. А., Кирова К. А. Киев, Гостехиздат УССР, 1958, 504 стр., ил., 16 р. 65 к.

62778 К. Современная техника молочной промышленности. Получение, обработка, переработка молока. Вессер (Techniques laitières modernes, production, traitement, transformation du lait. Veisseyre Roger. Paris, Maison rustique, 1957, 560 p., ill., 3900 fr.) (франц.)

62779 К. Мясо и мясные продукты. Блага, Худомел, Кршижкова, Пехачова (Maso a masné výrobky. Bláha Josef, Chudomel Ladislav, Křížková Zdenka, Pecháčová Věra. Praha, Zásobovací podnik st. obchodu, 1956, 207 s., il., 16,80 Kčs) (чешск.)

62780 Д. Исследование процессов молекулярной сушки пищевых и других продуктов и методы конструктивного оформления сушильных устройств. Грязнов А. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск., техн. ин-т пищ. пром-сти, М., 1958

62781 Д. Методы качественного и количественного исследования и контроля хлебопекарного производства. Николаев Б. А. Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. ин-т нар. х-ва, М., 1958

62782 П. Расщепляемые ферментами углеводы пищевых продуктов. Кинг (Fermentable carbohydrate

food products. King William James) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2772168, 27.11.56

Для торможения ферментативного расщепления сахаров в различных пищевых продуктах (мороженое, пирожные, пудинги, глазури, конфеты, сиропы, желе и др.), ведущего к образованию к-т в полости рта и порче зубов, предложено добавлять к этим продуктам небольшие кол-ва в-в, соответствующих ф-ле:  $\text{R}-\text{CO}-\text{NR}'-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , где  $\text{RCO}$  — радикал насыщен. жирной к-ты с 12—16 атомами С,  $\text{R}'$  — группа, содержащая Н и слабый алкил, Х — группа, содержащая Н и водорастворимые солеобразующие катионы (напр., N-лаурилсаркозид, соединение глицина с амидом насыщ. жирной к-ты). Приведены соответствующие рецепты, напр., пивожного (в %): муки 14,5, сахара 42,0, яичных белков 42,0, соли 0,5, кислого виннокислого калия 0,5, N-лаурилсаркозида калия 0,5. А. Емельянов

62783 П. Сепаратор. Моэн (Separator. Moen Rolf) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2770360, 13.11.56

Для воздушной сепарации сыпучих материалов, содержащих зерна различной плотности и (или) размера, предлагается аппарат, в котором устранено торможение потока воздуха, происходящее вследствие трения у стенок проходного вертикального канала для засасываемого воздуха, и тем самым обеспечена одинаковая скорость потока по всему сечению канала. Для достижений этой цели стенки канала делаются подвижными, причем синхронизированную скорость их движения в направлении движения воздуха согласовывают с движением воздуха таким образом, чтобы скорость движения стенок не превосходила скорости движения воздуха более чем на 10% и не была ниже последней более чем на 5%. Движение стенок канала может быть осуществлено, напр., путем изготовления их из движущихся гибких бесконечных ремней, тесно примыкающих друг к другу и образующих канал четырехугольного сечения со сплошными стенками; движение ремней направляется системой из 4 верхних и 4 нижних взаимно перпендикулярных и связанных между собой конич. зубчатой передачей валов. Валы приводятся в движение от электродвигателя через ременную передачу. Приведены схематич. чертежи и подробное описание устройства аппарата. С. Светов

62784 П. Аппарат для распределения двуокиси хлора. Вильямсон, Хессон (Apparatus for dispersing chlorine dioxide. Williamson Hilding V., Hesson James C.) [Cordox Corp.]. Пат. США 2758016, 7.08.56

Аппарат для регенерирования  $\text{ClO}_2$  из ее твердого гидрата и получения смеси  $\text{ClO}_2$  и воздуха с целью использования ее в обработке муки и других материалов включает следующие основные части: 1) цилиндр для смешения гидрата  $\text{ClO}_2$  с водой; 2) трубопровод для подвода воды в (1) снизу; 3) вертикально движущийся в (1) поршень с прокладкой, обеспечивающей герметичность между поршнем и внутренней поверхностью (1); 4) устройство для перемешивания содержимого (1); 5) резервуар для р-ра, поступающего через дно (1); 6) соединительную трубу между (1) и (5); 7) вертикально перемещающийся в (5) поршень, разделяющий его на 2 отделения: а) нижнее для р-ра из (1) и б) верхнее для воды; 8) колонну для извлечения  $\text{ClO}_2$  из р-ра; 9) трубопровод, соединяющий (5а) с верхней частью (8); 10) трубопровод для подвода под постоянным давлением воды в (5б) для перемещения поршня (7) и нагнетания р-ра из (5а) через (9) в (8); 11) устройство для регулирования и 12) измерения потока р-ра в трубопроводе (10); 13) трубопровод для подвода воздуха снизу в колонну (8) для прохождения его в противотоке с р-ром, подаваемым в верхнюю часть колонны трубопроводом (9); 14) средство для отвода из верхней части колонны (8) образующейся в ней





62792 П. Сухой завтрак. Хьюбер (Cereal. Huber Louis J.) [General Mills, Inc.] Пат. США 2788277, 09.04.57

Сухой завтрак готовят из овса, пшеницы, кукурузы. Он состоит из основы — шарика из набухших кусочков зерновой крупяной массы; покрытого слоем сахара. Поверх сахара наносят слой более мелких зерновых частиц по размеру, значительно меньших, чем в основе. Основа и покрытие могут изготавливаться из одного или из смеси зерновых продуктов. Сахарный слой может иметь различную окраску. Пример. Основу завтрака готовят из теста, замешанного на смеси овсяной муки и других крахмалсодержащих зерновых продуктов. Тесто скатывают в шарики, которые подсушивают до влажности, соответствующей набухшему состоянию смеси. Сироп для покрытия основы готовят из кукурузной патоки, сахара, воды и соли при нагревании смеси до 121—149°. Горячим сиропом покрывают всю поверхность основы и обсыпают мелкими хлопьями овса. Вся масса охлаждается, приобретает светлую наружную окраску, сохраняя зерновую структуру.

Н. Баканов

62793 П. Пористая упаковка для сухого концентрата напитка, соединенная с комбинированной крышкой к сосуду, в котором напиток готовится. Янг, Колман (Porous container of a dry infusion commodity and cover combination. Young Julius. Colman Benjamin W.) [Pakko Lab., Inc.] Пат. США 2728671, 27.12.55

Упаковка состоит из складывающейся пополам крышки, изготовленной из бумаги, покрытой (по крайней мере с одной стороны) термосклеивающейся полиэтиленовой пленкой, и присоединенного к крышке пористого мешочка для сухого концентрата. Мешочек прикреплен к крышке с покрытой пленкой стороны, в середине, по линии сгиба, причем половинки крышки, примыкающие к обеим сторонам мешочка, прикрепляются к нему термосклеивкой, образуя высту-

пающий шов, таким образом, чтобы мешочек свисал внутрь сосуда, в котором готовят напиток. По окончании приготовления крышку снимают и сгибают пополам для того, чтобы, сжимая мешочек между половинками крышки, выдавить из содержимого мешочка оставшуюся жидкость. Дан рисунок сосуда с крышкой.

М. Гарденин

62794 П. Распылительная сушка пенящихся продуктов. Рейк, Джонстон (Spray drying foamed material. Reich Ismar M., Johnston William R.) [Standard Brands Inc.] Пат. США 2788276, 09.04.57

Патентуется способ сушки водн. экстракта чая или жареного кофе. Воздух,  $\text{CO}_2$  или  $\text{N}_2$  диспергируют в водн. экстракте, содержащем 40—75% сухих в-в (40—70% для экстрактов кофе, 45—75% для экстрактов чая), для образования пены плотностью 0,05—1 г/мл (0,4—0,7 г/мл для экстрактов кофе, 0,1—0,4 г/мл для экстрактов чая) и сушат пену в распылительной сушилке. Пример. Водн. экстракт кофе, содержащий 55% сухих в-в, подвергают давл. 2,8 атм, вводя в него  $\text{CO}_2$  под этим давлением (употребление  $\text{CO}_2$  обеспечивает получение более темного продукта). Давление пены, образуемой газом и жидкостью, поднимают до 10,5 атм, а затем при распылении до 280 атм. Регулированием подачи  $\text{CO}_2$  плотность пены доводят до 0,5 г/мл. Готовый сухой продукт имеет плотность 0,25 г/мл и хорошо растворим в горячей и холодной воде.

Г. Новоселова

См. также: раздел *Техническая биохимия* (выпуск Биологическая химия) и рефераты: Обогащение пищевых продуктов 24015Бх. Белки пшеницы 23417Бх. Питательная ценность риса 24029Бх, 24030Бх. Пищевые продукты из теста 24028Бх. Пищевая ценность хлеба в зависимости от степени помола 24027Бх. Питательная ценность молока 23046Бх, 24025Бх. Белки молока 24025Бх. Содержание жира у рыб 23536Бх. Определение прогоркания ядра грецкого ореха 62410

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 4)

### СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы А. А. Жданов, Н. С. Левкина

62795. Химия пластических масс. Часть I—III. Бидербик (Die chemie der Kunststoffe. Teil I—III. Biederbick Karlheinz), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 44, 14, 17—20, 21; № 60, 8—11; № 78, 7—10 (нем.)

I. Рассмотрены р-ции образования, строения и области применения фенолформальдегидных, алкилфенолформальдегидных (модифицированных канифолью), мочевино-, сульфониамидо- и меламинаформальдегидных, фенолформальдегидных, содержащих кислые группы и обладающих ионообменными свойствами, карбонильных (циклогексановых, альдольных и др.), алкидных (глифталевых, гликольтерефталатных и т. д.) смол.

II. Рассмотрены процесс полимеризации, основные свойства и области применения полимеризационных пластификов. Перечислены соединения, способные к полимеризации, и реакционные группы, обуславливающие этот процесс. Описано действие катализаторов в процессе полимеризации, основные способы полимеризации, применяемые в пром-сти (блочная, эмульсионная, бисерная в р-ре), получение и применение полиэтилена, полиизобутилена, поливинилхлорида и

его сополимеров (с винилацетатом, акрилонитрилом, винилиденхлоридом).

III. Приведено получение и применение фторпластов (политетрафторэтилена и политрифторхлорэтилена), поливинилацетата и его производных (поливинилалкоголя, поливинилацеталей, простых поливиниловых эфиров, поливинилкарбазола, поливинилпирролидона, полиакрилатов и полиметакрилатов, полиакрилонитрила).

С. Шипкин

62796. Химия и технология полимеров, Бессацу вагаку когё, 1957, 1, № 2, 1—297 (японск.)

Сборник статей по химии и технологии полимеров, в котором рассмотрены принципиальные технологические схемы промышленного произ-ва, механизм р-ций получения, физ.-мех., электр. и другие свойства и области применения синтетич. смол и пластмасс. В сборник включены статьи (в скобках указаны №№ страниц оригинала): Развитие химии полимеров за послевоенное десятилетие. Имото (12—25); Развитие хим.-физ. теоретич. исследований в области полимеров за послевоенное десятилетие. Канамару (26—70); Современное состояние и перспективы развития пром-сти пластмасс в Японии. Фудзиги (71—77); Фенольные смолы. Осима (78—88); Карбамидные смолы. Инаба, Фудзиги (89—97); Меламиновые смолы. Исиками (98—106); Альдегидные и кетоновые смолы. Гото Араки (107—114); Фурановые смолы. Цурута (115—



119);  $\alpha$ -Ксилолформальдегидные смолы. Хуан Цин-юнь (120—126); Алкидные смолы. Судзуки (127—142); Кремнийорганич. смолы. Инаби (143—150); Полиметилметакрилаты. Нодзаки (151—154); Полистирол и сополимеры стирола. Китакура (155—163); Полиэтилен низкого давления. Хара (164—179); Полиэтилен высокого давления. Кодама, Мацумаэ (180—191); Винилацетат и производные винилацетата. Конами (192—208); Эфиры акриловой к-ты. Охаси (209—217); Акрилонитрил. Миядзаки (218—230); Окись этилена и полиэтиленгликоль. Сакуяма (231—243); Пластмассы на основе эфиров целлюлозы. Такабатака (244—254); Истактич. полимеры. Мурахаси (255—266); Пластикаторы. Кавасаки (267—280); Таблицы свойств пластмасс. Имото (281—297). В. Иоффе

62797. Пластмассы сегодня. I. Биккель, Клейнер (Så här ter sig plastvärlden i dag. I. Bickel David K., Kleiner Lorenz), Plastvärlden, 1956, 6, № 10—11, 384—385, 388—390, 392, 395—396 (шведск.).

Обзор экономики современной промышленности пластмасс применительно к возможностям развития этой отрасли в скандинавских странах (в особенности в Швеции), иллюстрированный статистич. данными по производству пластмасс в Англии и Бенилюксе. В. Пахомов

62798. Пути технического развития производства пластмасс на основе полимеризационных и конденсационных полимерных соединений. Гарбар М. И., Лосев И. П., Петров Г. С., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 5, 580—584

Рассмотрены перспективы развития промышленности пластмасс: основные направления по созданию новых и улучшению свойств существующих пластмасс, а также возможность их лучшего использования; конструирование и изготовление высокопроизводительного оборудования для переработки полимеров в изделия; применение нового и перспективного направления переработки полимеров — метода, основанного на принципе «химической текучести». А. Вавилова

62799. Век пластмасс. X. XI. Хансман (Wir im Kunststoffzeitalter, X, XI. Hansmann J.), Lab.-Praxis, 1957, 9, № 4, 43—44; № 5, 52—54 (нем.).

X. Описаны производные целлюлозы (нитроцеллюлоза, ацетат целлюлозы, ацетат-бутират целлюлозы, пропионат целлюлозы и др.) и их получение.

XI. Краткий обзор методов получения и свойств, основных промышленных типов алкилполисульфидов, Р-содержащих пластификаторов, крилума (цел. соли полиакриловой к-ты, применяемой для структурирования почвы), ионитов и кремнийорганич. полимеров (масел, каучуков, смол). Часть IX. см. РЖХим, 1958, 52018. Л. Песин

62800. Результаты международного научно-технического сотрудничества в области пластмасс. Ниче (Ergebnisse internationaler technischwissenschaftlicher Gemeinschaftsarbeit auf dem Kunststoffgebiet. Nitsche R.), Kunststoffe, 1957, 47, № 8, 424—430, 2 (нем.; рез. англ., франц., исп.).

Краткий обзор работы комитета по пластмассам (ТС 61) Международной организации по стандартизации (ISO) со времени его организации (1951 г.), который занимается вопросами испытания и анализа пластмасс, терминологии и классификации пластмасс и др. Одним из важных мероприятий комитета является составление словаря эквивалентных терминов по пластмассам на англ., франц., нем., итал. и исп. языках, который в настоящее время дополняется терминами на русск., чешск. и польск. языках. Отмечено, что в работе комитета принимают участие представители 15 стран. Л. Песин

62801. Влияние радиации на упаковочные пленки из пластмасс. Ле-Клар, Коббс (Effects of radiation

on plastic packaging films. Le Clair H. G., Cobbs W. H., Jr), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 1, 323—326 (англ.).

Образцы пленок полиэтилена (I), полиэтилентерефталата, пластифицированной ацетилцеллюлозы, целлофана, целлофана, покрытого сополимером винилиденхлорида и полистирола, облучали на конвейерной ленте электронами с энергией 2 млн. эв, излучаемыми ускорителем Ван-де-Граафа мощностью 250 мк. Максим. доза облучения 2 млн. рентген за один проход; большие дозы достигали повторным облучением, меньшие — снижением силы тока или напряжения на ускорителе. Образцы облучали в мешочках из I для снижения влияния  $O_2$ . Испытания показали, что физ.-мех. свойства снижаются при облучении всех полимеров, но для полимеров, содержащих ароматич. циклы (полистирол, полиэтилентерефталат), снижение было наименьшим, а для целлюлозных полимеров — наибольшим. I при облучении подвергается сшиванию, причем возрастает его прочность на удар (стальной шарик); другие свойства I ухудшаются. Облученный I имеет более высокую т-ру размягчения, что не существенно для применения в упаковочных целях. При дозах облучения 1—3 млн. рентген, применяемых для стерилизации пищевых продуктов, свойства пленок остаются в основном неизменными, причем максим. снижение показателей составляет  $\leq 10\%$ . Таким образом, стерилизация пищевых продуктов облучением не оказывает вредного влияния на упаковочную пленку из пластмасс. В. Пахомов

62802. Пластмассы и радиоактивная металлография.

Сайкс (Plastics and radioactive metallography. Sykes E. C.), Brit. Plast., 1957, 30, № 3, 95—98 (англ.).

Показано влияние радиации на пластмассы и описано применение полиэтилена, полиэфирных смол, терилена и поливинилхлоридных пластиков в аппаратуре для радиоактивной металлографии. Л. Песин

62803. Фуриловый спирт в производстве синтетических смол. I. Нолья, Маркес (El alcohol furfurilico en la industria de resinas sinteticas. I. Nolla J. M., Marquez E.), Rev. plast., 1956, 7, № 37, 2—7 (исп.).

Обзор. Применение фурилового спирта для получения синтетич. смол, а также антикоррозийных цементов, замазок и клеев на их основе. Л. Песин

62804. Классификация полиэтилена по определению ZST. Кауфман, Кронк (Grading of polyethylene by ZST test. Kaufman H. S., Kroncke C. O.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 7, 167, 254, 255 (англ.).

Для классификации полиэтилена предложено использовать прибор (ZST-тестер) для определения кажущегося мол. веса политрифторхлорэтилена. Определяют время разрушения надрезанной полоски материала длиной 50 мм, толщиной 1,6 мм и шириной 5 мм (рабочая ширина 1,25 мм) под нагрузкой 7,5 г при 150°. Достоинства метода: простота, полуавтоматич. выполнение, быстрота. Л. Песин

62805. Контроль пластических масс. Персо (Le contrôle des plastiques. Persoz B.), Ingers et techniciens, 1957, № 96, 59, 61, 63, 65, 67 (франц.).

Описаны методы испытания текучести и релаксации, прочности на разрыв, твердости, абразивостойкости, коэф. трения, степени шероховатости поверхности, оптич. свойств (блеск, цвет), термич. свойств (жаростойкость, т-ра размягчения, поверхностная термостойкость), диэлектрич. свойств (уд. объемное и поверхностное сопротивление, электр. прочность, диэлектрич. проницаемость, угол диэлектрич. потерь), паропроницаемости и хим. стойкости пластмасс. Началом см. РЖХим, 1958, 16174. Л. Песин

**62806.** Метод оценки стойкости к низкотемпературному удару. Бухов (A method for evaluating low temperature shock resistance. Buchoff L. S.), S. P. E. Journal, 1956, 12, № 8, 34—35, 52 (англ.)

Наиболее распространенным методом оценки заливаемых масс (ЗМ) является герметизация ими образцов (О) с последующим воздействием теплового удара в пределах тех т-р, при которых работает электрооборудование. Напр., с помощью ЗМ герметизируют шестигранную призму, обмотанную изолированным проводом. Среднюю т-ру О замеряют по сопротивлению медного провода; отсчет сопротивления производят через каждую минуту или полминуты. Для испытаний на растрескивание (Р), при котором происходит обрыв провода, применяли О, залитые эпоксидной смолой, отверждаемой 6% пиперидина в течение 24 час. при 60°, и затем помещенные в хладостат с т-рой —65°. Другую партию О заливали эпоксидной смолой с катализатором диэтилентриамином (8%) и отверждаемой в течение 4 час. при 60°. При этом установлено, что при диэтилентриамине компаунд при охлаждении давал волосные трещины, тогда как с пиперидином получались более глубокие трещины. В некоторых испытаниях вместо медного провода на О наносили серебряную проводящую краску или применяли обмотку проволокой и нанесение проводящей краски. Применяли также самозаписывающую аппаратуру для записывания кривой время—т-ра и для регистрации т-ры Р отливки. Наиболее эффективным способом устранения Р ЗМ является применение таких масс, которые имеют коэф. расширения, близкие к коэф. расширения материалов, применяемых в герметизируемых изделиях.

С. Шишкин

**62807.** Некоторые замечания об испытании пластмасс на ударный изгиб. Шпет (Einige Bemerkungen zum Schlagbiegeversuch. Späth W.), Gummi und Asbest, 1957, 10, № 1, 18—22, 29 (нем.), 30—32 (англ.)

Описаны испытания на ударный изгиб с помощью прибора, который наряду с работой удара, определяет также максим. нагрузку, что позволяет правильно характеризовать поведение пластика при динамич. воздействиях. См. также РЖХим, 1957, 20965, 75598.

Л. Песин

**62808.** Применение статистических методов для испытания конструкционных пластиков. Гэр, Томпсон, Монахан (Statistics shorten structural plastics testing. Gair T. J., Thompson P. E., Monahan M. H.), Plastics World, 1956, 14, № 5, 16—18 (англ.)

Оценка свойств конструкционных пластиков облегчается и ускоряется применением статистич. методов, которые указывают наиболее выгодное направление экспериментов. Обзор области теплостойких смол показывает, что от трех фенольных, двух кремнийорганич. и одной полиэфирной смолы можно ожидать сохранения прочности при повышенных т-рах при применении в качестве наполнителя или армирующего материала стеклоткани (СТ). При оценке таких материалов основным критерием должна быть прочность на изгиб; поэтому весь статистич. анализ должен основываться на численных значениях этого свойства, для чего следует установить влияние переменных, определяющих максим. значения прочности на изгиб. Исследования показали, что такими переменными могут быть аппаратура СТ, время прессования (П), ориентация слоев СТ при наборе пакетов для П, время отверждения, кол-во слоев, конц-ия катализатора. Описано значение каждого из этих факторов и их влияние на конечные свойства конструкционных пластиков. Показано также, что если выбрать в качестве основных переменных факторов: кол-во слоев (11, 12, 13 и 14),

ориентацию волокон в СТ (4 положения), время П (1,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{4}$  часа), т-ру П (140, 150, 160 и 180°) и время последующей термич. обработки (8, 16, 24, 32 часа), то общее кол-во сочетаний из этих 5 факторов, по 4 значения для каждого, составляло бы 1024 и потребовало бы для проведения опытов 40 недель при обычных методах, но если нанести эти переменные факторы на особую таблицу, сопоставляя их с соответствующими значениями прочности на изгиб, то окажется, что т-ра и время П влияют в наибольшей степени на максим. значение прочности, в то время как остальные переменные определяют это свойство лишь в ограниченных пределах. Применение статистич. методов позволяет одному работнику в течение одной недели выполнить все требуемые опыты.

С. Иофе

**62809.** Аппарат для измерения реакции полимеров на осциллирующую деформацию. Максвелл (An apparatus for measuring the response of polymeric materials to an oscillating strain. Maxwell Bryce), ASTM Bull., 1956, № 215, 76—81 (англ.)

Исследована проблема определения динамич. модуля упругости (действительная и воображаемая составляющие) и механич. коэф. потерь при различных частотах деформации. Описаны аппарат для сообщения вращающемуся образцу постоянной деформации и результаты определения указанных параметров в ацетилцеллюлозе, ацетобутирате целлюлозы и поливинилхлориде.

Е. Хуртин

**62810.** Тензометр для определения напряжений в клеевых швах. Норрис, Джеймс, Дроу (A strain gage for the measurement of strains in adhesive bonds. Norris C. B., James W. L., Drow J. T.), ASTM Bull., 1956, № 218, 40—49 (англ.)

Описан тензометр осцилляционного типа для определения напряжений в клеевых швах и приведены кривые напряжения—деформация для образцов, склеенных смолами фенольновинилового типа и склеенными резиновыми клеями.

Л. Песин

**62811.** Метод испытания клеев для дерева. I. Образец. II. Прибор для испытания. III. Чувствительность образца к дефектам склейки. Марра (A new method for testing wood adhesives. I. The specimen. II. Test apparatus. III. Response of the cross-lap specimen to joint defects. Marra Alan A.), Forest Prod., 1955, 5, № 5, 301—306; № 6, 385—388; 1956, 6, № 4, 142—148 (англ.)

I. Сделан обзор применяемых форм образцов для исследования прочности склейки дерева. Наилучшим признан образец, состоящий из двух взаимно перпендикулярных брусьев, склеенных посередине. Рассмотрены его достоинства и недостатки. Библ. 28 назв.

II. Рассмотрены факторы, влияющие на результаты определения прочности склейки. Описана испытательная машина, разработанная с учетом этих факторов, и методика испытаний.

III. Показано, что основное влияние на прочность склейки оказывают дефекты на периферии площади склейки.

С. Свердлов

**62812.** Успехи химии полиэтилена. Фулон (Fort-schritte der Polyäthylenchemie. Foulon A.), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 5, 160—161; Maschinenmarkt, 1956, 62, № 80, 23—24 (нем.)

Фирма Рурхеми (ФРГ) выпускает полиэтилен типа Циглера трех марок: RCH 100 (мол. в. 100 000), RCH 500 (мол. в. 500 000), RCH 1000 (мол. в. 1 000 000) в гранулированном и порошкообразном виде. Изделия из полиэтилена RCH 1000 можно получать спеканием. Новые материалы применяют в электро- и радиотехнике, а также для изготовления шестерен, подшипников, вентилялей, арматуры, фильтров, труб и т. д.

Л. Песин



**62813. Новый способ полимеризации.** Чжу Сю-чан, Гаофэнцзя тунсюнь, 1957, 1, № 2, 121 (кит.) Кратко описан метод полимеризации этилена при низком давлении (метод Циглера) и приведено сравнение свойств полиэтилена высокого давления и полиэтилена низкого давления. Ван Мань-ся

**62814. Оценка полиэтилена.** Дарден, Хаммер (How to pick the right polyethylene. Darden E. T., Hammer C. F.), Mater. and Methods, 1956, 44, № 3, 94—98 (англ.)

Для оценки пластмасс большое значение имеют показатели плавления, плотность и распределение молекулярного веса. Исследовано влияние каждого из указанных переменных на механические свойства (прочность на разрыв, предел текучести, износ, жесткость, гибкость, хрупкость) и приведены соответствующие кривые. Исследованы устойчивость при повышенных т-рах, при пониженных т-рах, проницаемость полиэтилена к жидкостям и газам, сжатие пленки из полиэтилена.

**62815. Исследования по технике переработки полиэтилена низкого давления.** Бройх (Anwendungstechnische Untersuchungen von Niederdruck-Polyäthylen. Ergebnisse der Arbeiten mit "Vestolen", einem Polymerisat nach Ziegler. Broich Franz), Chem. Ind., 1956, 8, № 10, 503—504, A692 (нем.; рез. англ.) Найдены термостабилизаторы, позволяющие обеспечить переработку полиэтилена низкого давления (Вестолен) литьем под давлением при 300° и обеспечивающие полученным изделиям высокую стойкость к старению. Подтверждено также, что изделия из полиэтилена не растрескиваются при соприкосновении с р-рителями за счет внутренних напряжений.

**62816. Полиэтилен «марлекс 50» — конструкционный материал.** Джонс, Бок, Дейвидсон (Marlex 50 polyethylene — a new material of construction. Jones R. V., Bock F. J., Davidson M. W.), Plastics Technol., 1957, 3, № 1, 19—24, 34 (англ.)

Приведены физ. и хим. свойства полиэтилена низкого давления «марлекс 50», получаемого по методу Филлипса, и обычного полиэтилена высокого давления. Кратко описано применение «марлекс 50» и техника переработки его в изделия литьем под давлением, непрерывным выдавливанием (трубы, листы и пленки) и др.

**62817. Новые смолы для пленок.** Тибо (Nouvelles résines pour films plastiques. Thibaut M.), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 6, 33—35 (франц.)

Приведены свойства полиэтилена (I), полиэтилен-терефталата, поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, политетрафторэтилена, политрифторхлорэтилена. Облученный I (ирратен 101) в интервале т-р 100—200° обладает прочностью на разрыв 7—14 кг/см<sup>2</sup>, но окисляется при длительном действии т-ры > 100°; он допускает стерилизацию при 175° без ухудшения свойств. Другая марка облученного I (ирратен 102) содержит антиоксидант и его можно применять при продолжительном воздействии т-ры 125°. Стойкость облученных I в настоящее время в 10 раз больше стоимости обычного I. См. РЖХим, 1957, 67443.

**62818. Дуранит 30 и дуранит 10.** Плой (Duranit 30 and Duranit 10. Ploi Walter), Pract. Plastics, 1956, 7, № 9, 16—21, 29; № 10, 19—21, 22; № 11, 19, 30 (англ.)

Приведены характеристики дуранита 30 и дуранита 10 (сополимеры бутадиена и стирола в соотношении 30:70 и 10:90), а также описано их применение в качестве усилителей и добавок в резиновых смесях. Дан обзор аппаратуры и технологии переработки смесей названных сополимеров с каучуком и наполнителями. Применение дуранитов улучшает механич. свой-

ства резины, позволяет снизить содержание серы, снижает экзотермич. эффект вулканизации, улучшает поверхность изделий.

**62819. Эпоксидирование жидкого полибутадиена.** Уиллок (Epoxidation of liquid polybutadiene. Wheelock Charles E.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 1, 299—304 (англ.)

Жидкий полибутадиен (I), полученный с Na, эпоксидировали несколькими методами. Исходный I содержал 82,5 двойной связи на 100 звеньев C<sub>4</sub> (анализ с JCl); после эпоксидирования надбензойной к-той (II) I содержал 74,2 двойной связи на 100 звеньев. Были использованы следующие методы эпоксидирования: безводн. II; заранее приготовленной надуксусной к-той (III); смесью H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>COOH (IV) в присутствии ионообменной смолы (ИС). К безводн. р-ру 30,54 г II в 800 мл CHCl<sub>3</sub> (V) добавляли за 10 мин. при —6° р-р 32,4 г I в 100 мл V, перемешивали 35 мин. при —2°, давали нагреться до ~ 20° за 1 час и оставляли при 23—6° на 16 час. 15 мин. Анализ с As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и J<sub>2</sub> показал, что в смеси осталось лишь 0,54 г II. Р-р в V промыли разб. р-ром NaOH до отсутствия выделения осадка при подкислении пробы водн. фазы, затем промыли водой, просушили и отогнали V под вакуумом. Продукт содержал 8% эпоксидного кислорода (ЭК). Р-р 108 г I в 580 мл V нагревали на водяной бане до 50°; медленно добавляли р-р 19 г CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O в 190,2 г 40%-ной водн. III, так чтобы т-ра была ≤ 55°. После выдержки 3—24 часа при избранной т-ре отмывали водой от к-ты, сушили и отгоняли I при 2—8 мм рт. ст. и 60°. Содержание ЭК в продукте достигало 5—7,6%. Смесью 108 г I, 580 мл V и 70 г ИС (сульфированный полистирол амберлит IR-120 в H<sup>+</sup>-форме), обработанной лед. IV, нагревали до 50° при перемешивании и добавляли 68 г 50%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с такой скоростью, что т-ра была ≤ 55°. После перемешивания в течение заданного времени при заданной т-ре ИС отфильтровывали и продукт выделяли, как указано выше. Максим. содержание ЭК в продукте (9%) достигнуто в случае проведения р-ции 24 часа при 50° и загрузке IV 0,1 моля на 1 двойную связь в I. Применение в качестве катализатора сильных органич. к-т (CCl<sub>3</sub>COOH) способствует вскрытию эпоксидных циклов, а сильных неорганич. к-т — эпоксидированию. Для отверждения полученных эпоксидных смол применяли диэтилентриамин; твердость по Шору D ≥ 40 может быть получена при содержании ≥ 8—10% общего O и ≥ 3% ЭК. Смесью 432 г I, 280 г ИС, 266 г 50%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 35 мл лед. IV и 2 л V нагревали 2 ч. 30 м. при 44°. Продукт содержал 5,3% ЭК и 10,8% общего кислорода и имел мол. в. 1375. Хотя при ~ 20° вязкость смолы была ~ 400 000 спуз, катализированная смола при 60° была достаточно подвижной и стабильной в течение многих часов. Отливки готовили в пробирках, смазанных кремнийорганич. смазкой, и нарезали на бруски сечением 12,7 × 12,7 мм и длиной 130—150 мм для испытания на изгиб; надрезанные бруски длиной 51 мм применяли для испытания на удар по Изоду. Отливки из 83,3 ч. смолы и 16,7 ч. диэтилентриамин после отверждения в течение 11 час. при 140° имели усадку 4,4—4,9%, прочность на изгиб 922 кг/см<sup>2</sup>, на удар 7,6 кг·см/см<sup>2</sup> надреза (Изод), твердость 81 (Шор D). 12 слоев стеклоткаты ECC-181-135а пропитывали катализированной смолой указанного состава и прессовали пластины толщиной 3,1 мм, из которых вырезали образцы 16 × 76 мм. После отверждения при 140° в течение 13 час. прочность на изгиб была 4700 кг/см<sup>2</sup>. Для покрытий брали эпоксидированный I с 6,8% ЭК и 10,6% общего кислорода. Смолу смешивали на краскотерке с 18—30% TiO<sub>2</sub> и ксилолом. Перед употреблением добавляли 85%-ную H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (4% от веса смолы) или аддукт малеинового ангидрида

и гексахлорциклопентадиена (100% от веса смолы). Были приготовлены также ненаполненные лаки с теми же катализаторами. Определяли стойкость покрытий по отношению к 20%-ной IV, 50%-ной  $H_2SO_4$ , холодному и кипящему 20%-ному NaOH, кипящей воде, 50%-ному спирту, толуолу и бензину. В целом хим. стойкость покрытий на основе эпоксидированного I очень высока и в ряде случаев превосходит стойкость промышленных образцов химически стойких защитных покрытий.

В. Пахомов  
62820. Вязкость и температура как характеристики пластизола. Тодд, Эзаров, Смит (Plastisol viscosity-temperature characteristics. Todd W. D., Esarove D., Smith W. M.), Mod. Plastics, 1956, 34, № 1, 159—160, 162—164, 166, 168, 170, 172, 174, 249 (англ.)

Исследовано и показано на кривых влияние на вязкость первичных пластификаторов (П), 13 различных П, конц-ий П, смол различных дисперсий, а также влияние вторичных П, смеси первичных П, смеси шести различных смол, различных конц-ий наполнителя, твердых и жидких стабилизаторов, желатинирующих добавок, выдержки от 1 до 14 дней при 25° и при 45°, кол-ва П, П, специально применяемых для ротационного литья. Определения вязкости проводили с вискозиметром Брукфилда, имеющим масляную баню с постоянной т-рой. Пластизолы изготавливали в смеси теле Хобарта с выдержкой при 25° в течение одного дня. При всех испытаниях т-ру бани поддерживали 135°. Вес образца равнялся 600 г. Кривые зависимости вязкости и т-ры применяют в технике ротационного литья, горячего макания, при вспененных пластизолах и при горячем распылении.

С. Свердлов  
62821. Свойства и переработка суспензионного поливинилхлорида. II. Кампхенкель (Eigenschaften und Verarbeitung von PVC-Suspensionspolymerisat (PVC-SP-Schkopau). II. Kamphenkel L.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 9, 209—212 (нем.)

Описана технология переработки суспензионного поливинилхлорида в жесткий и пластифицированный листовой материал. Для получения прозрачного и бесцветного жесткого поливинилхлоридного пластика рекомендовано применять в качестве стабилизатора полимерное Sn-органическое соединение с мостиками из серы. Часть I см. РЖХим, 1958, 52035. Л. Песин

62822. Старение пластических масс. I. Исследования рассеяния значений прочности на растяжение и удлинения пленок. Тиниус, Шрейбер (Studien zur Alterung von Plasten I. Untersuchungen über die Streuung der Meßwerte der Reißfestigkeit und Dehnung von Folien. Thinius K., Schreiber J.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 9, 198—202 (нем.)

Для выявления разброса значений предела прочности при растяжении и относительного удлинения, обусловленного факторами, не связанными со старением, исследованы пленки из поливинилхлорида, подвергавшиеся растяжению.

Е. Хургин  
62823. Влияние солнечного света на поливинилхлорид. IV. Деструкция поливинилхлоридного пластика в условиях наружной экспозиции. Мацуда, Манэмацу, Накаяма (Matsuda T., Minematsu Y., Nakayama E.), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 1, 22—30, 78 (японск.; рез. англ.)

В результате испытания образцов поливинилхлоридного пластика (ПП), подвергнутых экспозиции в Токио и Уцуномия, установлено, что хим. деструкция полимера под влиянием солнечного света (<4000 Å) играет большую роль в изменении физ. свойств ПП, чем улетучивание пластификатора. Характеристич. вязкость нитробензольного р-ра полимера (предварительно отмытого от пластификатора)

падает с начала экспозиции; при длительной экспозиции в составе полимера образуется небольшое кол-во в-в, не растворимых в нитробензоле. Часть III см. РЖХим, 1958, 52036.

Из резюме авторов  
62824. Применение охлаждения в производстве поливинилхлорида. — (The use of refrigeration in the manufacture of polyvinyl chloride. —), World Refrig., 1957, 8, № 3, 162—164, 172 (англ.)

Приведены схемы охлаждающей аппаратуры, применяемой в произ-ве поливинилхлорида. С. Шишкин

62825. Развитие жесткого поливинилхлорида. Уэлдон (Rigid P. V. C. development. Weldon I. H. P.), Trans. and J. Plast. Inst., 1956, 24, № 58, 303—322, Discuss., 323—325 (англ.)

Обзор. Рассмотрены свойства, методы переработки и обработки, применения жесткого поливинилхлорида. Библ. 98 назв.

М. Кальфук  
62826. Жесткий поливинилхлоридный пластик как конструкционный материал для химического оборудования. Части 3, 4. Мотрам, Ливер (Unplasticized p v. c. as a constructional material in chemical engineering. Part 3, 4. Mottram S., Lever D. A.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 386, 177—180; № 387, 241—245 (англ.)

3. Обзор методов соединения узлов из жесткого поливинилхлоридного пластика сваркой и склеиванием. Библ. 3 назв.

4. Обзор методов переработки (вакуум-формования и прессования) листового жесткого поливинилхлоридного пластика в изделия при низких давлениях. Часть 2 см. РЖХим, 1957, 72838.

Л. Песин  
62827. Способ «холофоль» и его применение. Опарский (Das HOLOFOL-Verfahren und seine Anwendung. Oparsky Walter), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 4, 145—148 (нем.)

Описан технологич. процесс получения пустотелых бесшовных изделий из поливинилхлоридного листового или пленочного материала.

Л. Песин  
62828. О действии рентгеновских лучей на цветной плексиглас. Хинрике (Über die Wirkung von Röntgenstrahlen auf farbiges Plexiglas. Hinrichs H.), Atomkern — Energie, 1957, 2, № 2, 41—45 (нем.)

Рентгеновские лучи вызывают потемнение красной плексигласа, пропорциональное кол-ву поглощенной энергии. Кислород, диффундирующий в облученный образец, обезвечивает полимер, и на воздухе окраска полностью удаляется за 6—8 недель; образовавшиеся с длинноволновой стороны слабые полосы поглощения обезвечиваются значительно быстрее, чем остальная часть поглощенной энергии. Для объяснения этих явлений предложены модельные представления.

Из резюме авторов  
62829. Полиэфиры и полимеры эфиров полифункциональных компонентов. Тевес (Polyester sowie polymere Ester mehrfunktioneller Esterkomponenten. Tewes Gotthold), Gummi und Asbest, 1956, 9, № 10, 567—572; № 11, 606, 608, 610; № 12, 684—686, 688, 690, 692, 694, 1957, 10, № 1, 23—29; № 2, 68, 70, 72, 74 (нем.)

Обзор. Рассмотрены методы получения, свойства, переработка и области применения полиэфиров (Ш) из многоосновных к-т и многоатомных спиртов, из оксикислот, полимеров ненасыщ. эфиров полифункциональных компонентов (К), ненасыщенных П и их смесей с полимеризующимися мономерами (М); П с частично полимеризованными эфирами полифункциональных К полимеризующихся мономерных соединений; П с преобладанием насыщ. К; П циклич. карбоновых к-т, П из К, содержащих внутримолекулярные простые эфирные группы, и тиоспиртов; модифицированных насыщ. П; полиоксикарбоновых к-т и смешанных П оксикарбоновых к-т; П ненасыщ. многооснов-



ных карбоновых к-т; полимерных продуктов из П и М; составов, отверждаемых на холоду; полимерных эфиров карбоновых к-т с ненасыщ. спиртами; П и полимерных соединений или их отверждающимися первичными продуктами; а также методов получения, свойств и применения водн. дисперсий полиэфирных эластомеров и полиэфирных прессматериалов; жаростойких полиэфирных масс; полиэфирных пенопластов. Приведен обзор катализаторов и ускорителей отверждения, стабилизаторов, ингибиторов полимеризации, отвердителей, порошкообразных и волокнистых наполнителей, красителей и методов окрашивания П, пластификаторов и р-рителей. Библ. 660 назв. преимущественно по патентным данным. Л. Песин

62830. Об эпоксидных смолах. 7. Эпоксидные смолы как электроизоляционные и конструкционные материалы. Ян, Шефер (Epoxydgiebharz als Elektroisolerwerkstoff und Konstruktionsmaterial. 7. Mitt. über Epoxydharze. Jahn H., Schäfer W.), Dtsch. Elektrotechnik, 1956, 10, № 5, 172—176 (нем.) Дана характеристика 7 марок эпоксидных смол, разработанных лабораторией пластмасс Германской Академии наук в Берлине; описаны методы их применения и свойства отливок. Сообщение 6 см. РЖХим, 1958, 52081. Л. Песин

62831. Отливки из эпоксидных смол. Делмонт (Epoxy castings unlimited. Delmonte John), Plastics Ind., 1957, 15, № 2, 12—14 (англ.) Рассмотрены возможности изменения свойств (цвет, гибкость, плотность и др.) материалов из эпоксидных смол и их применение для отливок различной толщины. В. Лапшин

62832. Минеральная пробка на смоле НСМ. Хлудцев А. Е., Черкинский Ю. С., Новая техн. и передов. опыт в стр-ве, 1957, № 8, 26—28

Для произ-ва минер. пробки получена водоразбавимая смола НСМ (I) из отходов произ-ва синтетич. фенола путем конденсации его с фурфуролом и формальдегидом в присутствии щелочи и мылонафта. I имеет сухой остаток  $\geq 61\%$ , вязкость 800—1000 ступаз; I разбавляется водой и образует стойкие эмульсии конц-ией от 15% и ниже; скорость отверждения сухой I при 160° 70—80 сек. I обладает антисептич. свойствами; минер. пробка на I является материалом термостойким, могущим работать при т-ре до 200°. На I организовано получение минераловатных жестких плит. Г. Марголина

62833. Проблемы цвета: IV. Цветные пластмассы. V. Прозрачные пластмассы. Мелдрум (Color problems. IV. Plastics with integral color. V. Transparent plastics. Meldrum Douglas G.), Industr. Design, 1956, 3, № 4, 125—132; 1957, № 3, 84—91 (англ.)

IV. Описаны варианты окрашивания мочевиновых и меламиновых прессматериалов. В большинстве рецептов в качестве белого пигмента применяют  $TiO_2$ , для окраски меламиновых пресспорошков в красный цвет применяют Cd-пигменты.

V. Описаны методы окрашивания пленочных и листовых прозрачных термопластов — полиакрилатных (плексиглас) и полиэтилентерефталатных («майлар»). Часть III см. РЖХим, 1958, 30857. Л. Песин

62834. Окраска пластмасс и пигменты. Часть I. Общие свойства пигментов. Акинива, Дзюси како, Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 2, 39—42, 50 (японск.)

Приведена классификация пигментов (I), применяемых для окраски пластмасс, и дана характеристика основных свойств I: способности диспергироваться, теплостойкости, хим. стойкости, устойчиво-

сти к действию р-рителей и светостойкости. Приведены свойства 37 I. В. Иоффе

62835. О стабилизаторах для синтетических смол и некоторые составы лаков на их основе. Паркер (Degli stabilizzanti per resine sintetiche e di alcune formulazioni di prodotti vernicianti. Parker E.), Rassegna chim., 1956, 8, № 5, 23—26 (итал.) См. также РЖХим, 1958, 59291.

62836. Техника непрерывного шприцевания. I. Основные факторы процесса. II. Современные типы червячных прессов. III. Обогрев и регулировка. Пенишу (Techniques de boudinage. I. Facteurs determinants du boudinage. II. Types de boudineuses existants. III. Chauffage et regulation. Peynichou Jean), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 4, 24—27; № 5, 26—28; № 6, 23—27; № 7, 22—26; № 8, 27—28, 31—32; 1957, 9, № 2, 27—28, 31—33; № 3, 24—26; № 4, 24—27; № 5, 42—44, 49; № 7, 29—32, 37 (франц.)

I. Дана характеристика термопластов, предназначенных для переработки методом непрерывного выдавливания (поливинилхлорид, поливиниловый спирт, сополимер винилхлорида и винилацетата, поливинилиденхлорид, эфиры целлюлозы, полиакрилаты, полиамиды, полиэтилен, политрифторхлорэтилен, полистирол, кремнийорганич. каучук) и применяемых вспомогательных в-в (смазки, пластификаторы, р-рители, красители, пигменты, антиоксиданты, антипирены). Приведены типовые схемы установок и экономич. характеристика процесса.

II. Охарактеризованы узлы и детали червячных прессов (мотор, станина, корпус и червяк). Рассмотрены конструкции прежних червячных прессов и современных одночервячных (производительность 2—600 кг в 1 час), 2-червячных (производительность 2—120 кг в 1 час) и 4-червячных прессов (производительность 10—100 кг в 1 час), а также конструкции современных питательных устройств к червячным прессам.

III. Описаны системы обогрева червячных прессов паром, перегретой водой, газом, маслом и электричеством, а также методы замера и регулирования т-ры в червячных прессах. Л. Песин

62837. Дальнейшее исследование шприцевания с применением шнеков большой скорости. Бек (Weitere Erkenntnisse beim Strangpressen mit schnelllaufenden Schnecken. Beck Erich), Kunststoffe, 1957, 47, № 5, 250—254 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследованы пресса с червяками (Ч), имеющими большое число оборотов (750—1000 об/мин.), и автоматич. регулирование, дающие увеличение производительности (П) при сравнительно маленьких диаметрах (18—35 мм) Ч. Сравнение вычисленной и достигнутой П для полиэтилена высокой плотности показывает, что с понижением П наблюдается большее отклонение опытных величин от вычисленных. Представлена графически зависимость между давлением и т-рой материала (М) по замерам между головкой и концом Ч. Установлено, что высокое давление, требующееся для твердого поливинилхлорида, может достигаться только при т-рах, которые недопустимы для этого материала с обычными стабилизаторами. На основе проведенных опытов построена машина с диаметром Ч 65 мм, показавшая П при переработке полиэтилена 60 кг/час. Предполагается, что возможности этих машин можно расширить при применении ступенчатого изменения числа оборотов от 150 до 700 об/мин, при увеличении трения между Ч и М или М и стенками цилиндра и ряде других мероприятий. В. Лапшин

62838. Литье под давлением полиэтилена. Части I—III. Морс (Injection molding of polyethylene. Parts

I—III. Morse A. R.), S. P. E. Journal, 1956, 12, № 1, 39; № 2, 42, № 3, 45, 55 (англ.)

I. Рассмотрены особенности полиэтилена как материала для литья под давлением: трудности его прогрева, необходимость прогрева до 150—315°, т. е. значительно выше, чем для полистирола; выявлены причины повышенного брака изделий.

II. Одной из трудностей при литье полиэтилена является образование темных расслоений на отливке вследствие прилипания материала к стенкам задней зоны нагревательного цилиндра и окисления прилипшего слоя. Для преодоления этой трудности следует реконструировать заднюю зону и рационально распределить обогрев. Другие трудности вызваны образованием пузырей и пятен.

III. Кратко рассмотрены причины появления черных пятен в изделиях; окрашивание полиэтилена; тяжелые условия работы материального цилиндра; влияние т-ры цилиндра, т-ры прессформы и качества поверхности прессформы на внешний вид изделия.

Е. Хургин

62839. Рассмотрение некоторых основных ошибок при литье полистирола под давлением. Часть I, II. Фюззар (Consideration of some basic faults in polystyrene moulding. Part I, II. Fuzzard Maurice), Brit. Plast., 1956, 29, № 5, 176—177; № 6, 217—218 (англ.)

I. При литье полистирола под давлением основной причиной брака является неправильный выбор т-ры давления в цилиндре. Важен также контроль т-ры прессформы, особенно при литье модифицированного полистирола. Для крупных изделий (450—900 г) рекомендуется раздельный контроль т-ры прессформы и литников. Дана таблица основных видов брака, вызванных неправильным температурным режимом (коробление, слабость спая, расслоение, растрескивание, раковины, хрупкость и др.) и способов их устранения.

В. Гринблат

II. Приведена дополнительная таблица дефектов полистирольных изделий, получаемых литьем под давлением. Описаны приемы, позволяющие предупредить появление этих дефектов.

Л. Песин

62840. Некоторые виды формирования изделий из листового акрилата и жесткого поливинилхлорида. Эстеvez, Пауэлл (Some aspects of the shaping of acrylic and P. V. C. rigid sheet. Estevez J. M., Powell D. C.), Plastics Inst. Trans. and J., 1957, 25, № 60, 80—92. Discuss. 92—94 (англ.)

При выборе метода формирования необходимо учитывать требования в отношении оптич. свойств детали, толщины и ее распределения, прочности и стабильности, надписей на изделии. С этих точек зрения рассмотрено выдувание, формирование с пуансоном и кольцом, с помощью вакуума, многократное формирование и другие методы. Рассмотрены некоторые вопросы изготовления рекламных знаков, вывесок, способ формирования выпуклой световой арматуры с применением пуансона из каучука, отделка формованных изделий, а также печи, применяемые для нагревания материала. Приведена дискуссия.

В. Лапшин

62841. Пластмассы. Производство стеклопластиков. Руссель (Les matières plastiques. Fabrication des matières plastiques armées à la fibre de verre. Rousselle G.), Mach.-outil franç., 1956, 21, № 116, 111, 113, 115, 117 (франц.)

Обзор. Отмечено, что производство стеклопластиков (СП) определяется свойствами стекловолокна и смолы, их весовым соотношением, механич., химич. и электрич. характеристиками СП. Приведены кривые механич. свойств СП в зависимости от характера исходных материалов и их содержания в отпрессованных образ-

цах. Кратко описаны способы формирования СП (контактное и компрессионное прессование, формование изделий из нарезанного стекловолокна). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 59295.

С. Иофе

62842. Стеклопластики как структурные материалы для ракет. Миллер, Бреслау (Fiberglass-reinforced plastic as a rocket structural material. Miller K. Dexter, Jr, Breslau Steven M.), Jet Propuls., 1956, 26, № 11, 969—972 (англ.)

Описаны требования, предъявляемые к оболочке ракет (Р), изготовленных из стеклопластиков (СП), требования к материалам для СП и рекомендации для конструкторов Р. Приведены опыты фирмы Kellogg Co. по изготовлению Р из СП на основе эпоксидной (Shell Epon 828) и эпоксиэфенольной смолы. Дана схема спиральной намотки трубы Р из нити и расчетная ф-ла, показывающая связь между прочностью волокна, внутренним давлением в трубе, радиусом трубы, кол-вом наматываемых витков, поперечным сечением наматываемой стеклянной ленты и углом намотки. Кратко описан способ намотки носовой части и сопла Р. Приведены основные преимущества (высокая уд. прочность, возможность получения труб весьма точных размеров, небольшие издержки на изготовление, получение СП из недефицитных материалов, безосколочное разрушение СП при простреле) и недостатки (малая прочность на сжатие, низкий модуль упругости, наличие пустот и пузырей в материале, недостаточная теплоустойчивость смол и их токсичность) СП, применяемых для изготовления Р. Отмечено, что СП являются весьма перспективным материалом для изготовления сосудов, предназначенных для работы под высоким давлением.

С. Иофе

62843. Прессование изделий из нарезанного стекловолокна и полиэфирной смолы в разъемных металлических формах. Джозеф (The matched metal die moulding of chopped glass fibres and polyester resins. Joseph C.), Plastics, 1957, 22, № 328, 282—284 (англ.)

Обзор. Рассмотрены основные факторы, определяющие формирование стеклопластиков; прессформы; смолы; режим прессования и отверждения.

С. Иофе

62844. Составление сметы для производства стеклопластиков. Шефлер (Estimating for reinforced plastics. Sheffler Frank W.), Mod. Plastics, 1957, 34, № 9, 135—137, 140—142, 144, 146, 148, 150, 243 (англ.)

Рассмотрены основные элементы сметы произ-ва армированных стеклопластиков и их значение для правильной организации произ-ва. Приведены примеры различных форм и расчетов, необходимых для составления сметы, с учетом особенностей произ-ва стеклопластиков: спецификация материалов, расчет потребности в рабочей силе, технологич. карты и т. п. Даны эмпирич. ф-лы и графики для сметных расчетов.

С. Иофе

62845. Развитие производства и применение стекловолокна. Дейвис (The development and use of glass fibres. Davies Hudson A.), Mod. Refrig., 1957, 60, № 709, 169—171 (англ.)

Приведены сравнительные данные в весе и стоимости стержней из стеклопластиков (СП), стали, алюминиевого сплава и титана. Показано, что наиболее легким и прочным материалом является СП, содержащий 70% стекловолокна, ориентированного в направлении действующей силы. Описаны свойства и применение СП. СП применяют (в %): для крыш (прозрачное покрытие) — 30, лодки — 10, военные цели и воздухоплавание — 30, автомобили — 12 и др.



Указаны перспективы применения СП на ближайшие 20 лет. Начало см. РЖХим, 1957, 58213.

Н. Павлушкин

62846. Заполнители и клеи для алюминиевых стеновых панелей. Ром (Cores and adhesives for aluminum curtain wall panels. Roehm J. M.), Mod. Metals, 1956, 12, № 1, 42, 44, 46, 48—49 (англ.)

Стеновые панели должны удовлетворять следующим требованиям: иметь хорошее архитектурное оформление, выдерживать прилагаемые к ним нагрузки на протяжении всего времени существования здания, обеспечивать хорошую термоизоляцию и огнестойкость, предотвращать проникновение влаги внутрь помещения; стоимость должна быть достаточно низкой. Металлич. облицовка панелей может быть изготовлена из эмалированной стали, нержавеющей стали с гладкой или тисненой поверхностью и из алюминия с гладкой, тисненой, эмалированной или анодированной поверхностью. Стеновые панели рассчитывают на максим. нагрузку  $98 \text{ кг/м}^2$ ; поэтому в качестве заполнителей в них можно применять соты из алюминия или пропитанной бумаги и поропласты; наиболее дешевы панели с сотами из бумаги, пропитанной 18% фенольной смолы, и с облицовкой из алюминия толщиной 0,38—1,0 мм. Кратко описаны отдельные виды клеев, пригодных для сэндвичевых конструкций: неопреновых, модифицированных фенольных, эпоксидных, полиэфирных, полиуретановых.

С. Иофе

62847. Данные о свойствах полистирольного пенопласта. Оскен (Neue Erkenntnisse über Eigenschaften und physikalisches Verhalten von Polystyrolschaum. Oskan Helmuth), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 4, 123—130 (нем.)

Приведены свойства жесткого и эластичного полистирольного пенопласта «пореста» и методы испытания на вибростойкость (с определением динамич. модуля упругости), теплопроводность и некоторых акустич. показателей, характеризующих степень звукоизоляции.

Л. Песин

62848. Метод изготовления блоков из пенопласта на основе полистирола. Краузе (Verfahren zur Herstellung von Blöcken aus Styropor. Krause K. H.), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 9, 334—335 (нем.)

Описана технология изготовления блоков толщиной  $\geq 25 \text{ см}$ , в частности блока  $50 \times 100 \times 42 \text{ см}$ . Форму (Ф) для блоков изготавливают из металла, усиливают ребрами и поверхность снабжают отверстиями. Ф заполняют материалом, предварительно подогретым до  $70^\circ$ , подают пар под давлением в 4 атм в течение 15—50 сек., затем Ф помещают в автоклав и подают сухой пар  $110^\circ$  в течение 12—15 мин. при толщине стенки Ф 5 мм. По окончании процесса Ф охлаждают воздухом до  $70^\circ$ . Приведен разбор возможных ошибок при ведении процесса.

В. Гринблат

62849. Получение и свойства катионообменных смол, содержащих фосфиновые группы. Хэ Бин-линь, Цянь Лун-жуй, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн. Scientia, 1957, № 17, 534 (кит.)

Отмечено, что для получения более стабильных и активных указанных смол были использованы методы Kressmen и Tye (см. РЖХим, 1958, 19874) с некоторыми изменениями. Приведены некоторые свойства полученных продуктов.

Ван Мань-ся

62850. Зависимость прочности склейки мочевино- и меламиноформальдегидными смолами от вязкости, концентрации и добавок наполнителя. Содхи (Die Abhängigkeit der Bindefestigkeit von Harnstoff- und Melamin-Formaldehyd-Harzen von Viskosität, Konzentration und Streckmittelzusatz. Sodhi Jag-

dip Singh), Holz Roh- und Werkstoff, 1957, 15, № 2, 92—96 (нем.; рез. англ.)

Установлено, что применение неактивированного мочевиноформальдегидного клея, выдержанного при  $\sim 20^\circ$ , вызывает увеличение прочности склейки (ПС), выдержка же клея, к которому добавлен кислый катализатор, приводит к резкому снижению ПС. С повышением конц-ии и увеличением вязкости клея уменьшается его жизнеспособность, но увеличивается ПС. Введение наполнителя (ржаной, картофельной или пшеничной муки) уменьшает ПС. Аналогичные закономерности отмечены и для клеев на основе меламиновых смол. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 6400.

Л. Песин

62851. Об эпоксидных смолах. 9. Состояние техники склеивания металлов эпоксидными смолами в ГДР. Шефер, Ян (Stand der Metallklebetechnik mit Epoxydharzen in der DDR. 9. Mitt. über Epoxydharze. Schäfer W., Jahn H.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 6, 121—122 (нем.)

Описано применение эпоксидных смол, разработанных лабораторией пластмасс Германской Академии наук, для склейки металлов в разных отраслях техники и для устранения пороков чугуновых отливок. Отмечено, что т-ра эксплуатации изделий, склеенных эпоксидными смолами, не должна превышать  $100\text{--}120^\circ$ . Сообщение 8 см. РЖХим, 1958, 62855.

Л. П.

62852. Исследование склейки упаковочных материалов. Сообщение 1. Влияние толщины клевого шва на прочность склейки. Бартуш (Verklebungs-Studien an Packstoffen. 1. Mitt. Der Einfluß der Fugendicke auf die Festigkeit von Klebestellen. Bartusch Werner), Kunststoffe, 1956, 46, № 6, 274—280 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Предложено эмпирич. ур-ние для расчета прочности клевого шва в зависимости от его толщины и для нахождения оптимальной толщины. Уменьшение прочности шва с увеличением его толщины интерпретировано молекулярной ориентацией, возникающей на поверхности раздела под влиянием напряжений усадки при отверждении.

Л. Песин

62853. Склеивание тефлона. Нелсон, Килдафф, Бендерли (Bonding of teflon. Nelson Edward R., Kilduff T. J., Benderly A. A.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 1, 329—330 (англ.)

Поверхность фторполимеров (ненаполненный и наполненный политетрафторэтилен (I), политрифторхлорэтилен (II)) обрабатывают Na-нафталиновым комплексом или другими комплексами щел. металлов и ароматич. углеводородов. Обработанные образцы приобретают почти черный цвет в мокром и серо-коричневый в сухом виде (II становится при этом несколько пятнистым) и могут склеиваться обычными клеями, напр. эпоксидными. Прочность склейки при описанной обработке образцов такая же, как при применяемой в пром-сти обработке р-ром Na в жидком  $\text{NH}_3$ , что подтверждается испытанием склеек, в которых диски I имели, с одной стороны, промышленную обработку, а с другой, обрабатывались описываемым методом. Для приготовления Na-нафталинового комплекса 23 г Na в виде кубиков с ребром 6—13 мм загружали в р-р 128 г нафталина в 1 л тетрагидрофурана в колбе емк. 2 л, снабженной мешалкой и хлоркальциевой трубкой. После 2 час. перемешивания при  $\sim 20^\circ$  получен черно-коричневый р-р, который применяли для обработки фторполимеров. Применение вместо кусков Na его дисперсий в ксилоле или вазелиновом масле позволяет заканчивать растворение уже после 15 мин. перемешивания. Р-р стабилен при условии изоляции от влаги и  $\text{O}_2$ . Фторполимеры обрабатывали погружением в р-р на

15 мин., но прочность склейки не менялась при времени обработки от 30 сек. до 24 час.; удовлетворительные результаты давала даже обработка в течение 2—3 сек. Для склейки применяли эпоксидную смолу, имевшую вязкость 500—900 *спуз* при 25°; в качестве отвердителя добавляли 5% диметиламинопропиламина; отверждение вели 1 час при 100°. Прочность склейки для I была 70—150  $\text{кг/см}^2$ , для II > 175  $\text{кг/см}^2$ . Глубина проникновения обработки в толщу материала была  $\leq 1 \mu$  (определено микроскопически на срезе), поэтому диэлектрич. свойства обработанного и необработанного материалов были идентичны, хотя при измерении уд. поверхностного сопротивления при 90—95%-ной относительной влажности можно ожидать некоторого ухудшения для обработанного полимера. Основным преимуществом нового способа является применение стабильного р-ра, не требующего охлаждения и не выделяющего едких или вредных паров, поэтому особенно удобно его применение в лабор. условиях или при работе с длительными перерывами.

В. Пахомов

**62854. Применение клеев в современных деревянных конструкциях.** Купер (The application of adhesives to modern timber structures. Cooper D. W.), Timber Technol., 1956, 64, № 2202, 185—187; № 2203, 259—262 (англ.)

Рассмотрен механизм адгезии, перечислены типы клеев для дерева, показана зависимость прочности клеевого шва «в нахлестку» от толщины образца и клеевого слоя и длины нахлестки. Разобраны факторы, снижающие точность испытаний прочности клеевых швов. Исследовано влияние на прочность склейки состояния поверхности и влажности образца.

С. Свердлов

**62855. Об эпоксидных смолах.** 8. Эпоксидные смолы в электротехнике. Шефер, Ян (Über Epoxyd-klebstoffe. 8. Mitt. Epoxyd-klebstoffe in der Elektrotechnik. Schäfer W., Jahn H.), Dtsch. Elektrotechnik, 1956, 10, № 10, Elektrofertigung, 73—77 (нем.)

Дана характеристика 9 марок эпоксидных смол, разработанных лабораторией пластмасс Германской Академии наук в Берлине, горячего отверждения (130—200°, в спец. случаях до 280°) и холодного отверждения (до 100°), приведены примеры применения этих смол для склейки и заливок. Сообщение 7 см. РЖХим, 1958, 62830.

Л. Песин

**62856. Воздействие плесневых грибов на электрические аппараты с деталями из пластических масс.** Холопова С. И., Цукерник С. В., Вестн. электропром-сти, 1957, № 3, 72—73

Исследовано влияние плесневых грибов на пластмассы (П) [термолит; П ВЭИ-12 (ТУ 3701-53); П К-78-51 (ТУ 559-54); П фенопласт К-17-2 (ГОСТ 5698-51); волокнит (ТУ МХП 1417-47)], а также установочные автоматы. Показано, что П К-17-2 (фенопласт) с древесным наполнителем имеет недостаточную грибоустойчивость; П К-78-51, изготавливаемая на модифицированной меламиноформальдегидной смоле, масса ВЭИ-12 и термолит показали высокую грибоустойчивость (после 160 суток испытаний на П К-78-51 не было обнаружено развития плесени). Установлено, что продукты разложения фенопластов, получающиеся в результате воздействия плесневых грибов, способны оказывать корродирующее действие на гальванич. покрытия и металлы.

А. Вавилова

**62857. Литье пластических масс под давлением.** Часть 2. Кретен (Connaissance du moulage par injection. XIX. 2. Partie: etude experimentale des moules. Cretin Andre), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 6, 26—28; № 7, 20, 25—27; № 8, 18—20; № 9, 15—18 (франц.)

Рассмотрены приемы воспроизведения и модификации макетов для изготовления гнезд прессформ, а также техно-экономическое сравнение различных методов изготовления гнезд прессформ. Описаны приемы монтажа и сборки прессформ. Приведены примеры спец. конструкций прессформ: 1) для изделий с малым весом и большими габаритами, для изделий, требующих разветвления оформляющей полости гнезда, а для изделий, требующих давления впрыска, препятствующего сжимающему усилию пресса; 2) параллельных прессформ с глубокой гравировкой на боковых поверхностях. Начало части 2 см. РЖХим, 1957, 75673.

Л. Песин

**62858. О классификации машин для литья пластмасс под давлением.** Хаупт (Vorschlag zur Klassifizierung der Spritzgußmaschinen. Haupt E.), Plast und Kautschuk, 1957, 4, № 3, 90—92 (нем.)

При классификации литьевых машин (ЛМ) для переработки термопластов предложено брать за основу замыкающее усилие. Характеристика ЛМ должна включать указание о приводе (гидравлическом, механическом) и степени автоматичности (автоматич., полуавтоматич. ЛМ).

Л. Песин

**62859. Полилайнер. Морс** (Preliminary: the polyliner. Morse A. R.), S. P. E. Journal, 1956, 12, № 5, 39—57 (англ.)

Заметка о новом типе торпеды: нагревательной втулке полилайнер.

В. Гринберг

**62860 П. Способ получения высокомолекулярного полиэтилена.** Циглер, Брейль, Кёстер, Мартин (Verfahren zur Herstellung von als Kunststoff verwendbaren hochmolekularen Polyäthylenen. Ziegler Karl, Breil Heinz, Köster Roland, Martin Heinz) [Prof. Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler], Пат. ГДР 13539, 24.07.57

Этилен, который может содержать примеси (напр., этан и пропан), полимеризуют при давлении от 250 до 10 атм и ниже, в среде р-рителя (напр., пентана, гексана, циклогексана, тетрагидронафталина, декагидронафталина, бензола, ксилола, о-дихлорбензола, хлорированных нафталинов, дибутилового эфира, диоксана, тетрагидрофурана и их смеси), при  $t = 50^\circ$  в присутствии катализатора, состоящего из смеси соединений Al (напр., моногалогенида диалкил- или диарилалюминия общей ф-лы  $R_2AlX$ , где R — H или углеводородный остаток, а X — атом H, галоида, алкоксигруппы, арилоксигруппы, остаток вторичного амина, вторичного амида к-ты, меркапто- или тиофенола карбоновой к-ты или сульфокислоты) и соединений металлов IV, V и VI групп периодической системы (напр., солей Ti, Zr, Th, U или Cr). Напр., 20 ч. хлорида диэтилалюминия перемешивают с 1 ч.  $TiCl_4$ , при этом р-р окрашивается в коричневый цвет и выпадает осадок. К смеси в токе  $N_2$  добавляют 200 мл гексана, переводят в автоклав емк. 500 мл, в который нагнетают этилен до 100 атм. Содержимое автоклава интенсивно встряхивают и нагревают до 60—70°, при этом давление этилена медленно падает. Нагнетание этилена и встряхивание смеси проводят трижды. Через 10 час. в автоклаве образуется паста из р-рителя и полиэтилена. Пасту промывают метанолом, обрабатывают разб.  $HNO_3$  при 100°, вновь промывают, фильтруют и сушат. Белоснежный пресспорошок имеет т. размягч. 150°. В числе катализаторов полимеризации указаны (приведены ф-ла, т-ра плавления и т-ра кипения/мм рт. ст.):  $(C_2H_5)_2AlOC_6H_5$ , 35—36°, 90°/10<sup>-3</sup>;  $(C_2H_5)_2AlOC_{10}H_7$ , 65°, 190°/10<sup>-3</sup>;  $(C_2H_5)_2AlN(CH_3)_2$ , 5—6°, 66°/0.15;  $(C_2H_5)_2AlN(CH_2)_5$ , 44—45°, 95—100°/10<sup>-3</sup>;  $(C_2H_5)_2AlN(CH_3)(C_6H_{11})$ , 100—101°, 145°/5·10<sup>-4</sup>;  $(C_2H_5)_2AlN(C_6H_{11})_2$ , ~ 165°, разл.;  $(C_2H_5)_2AlN(CH_3)(C_6H_5)$ , 61—62°, 130/10<sup>-3</sup>;  $(C_2H_5)_2AlSC_2H_5$ .



т. кип. 160—162°/12;  $(C_2H_5)_2AlOCoCH_3$ , 30°, 73—74°/5. 40°;  $(C_2H_5)_2AlOCoC_6H_5$ , не указана, 130—135°/10—3, разл.,  $(изо-C_4H_9)_2AlOCoC_6H_5$ , 58°, не указана. В. Волков

62861 П. Каталитическая полимеризация ацетилен. Бузели, Мак-Кенна (Catalytic polymerization of acetylene. Buselli Alio J., McKenna Francis E.) [Air Reduction Co., Inc.]. Пат. США 2743264, 24.04.56

Купрен со значительно лучшими выходами и с меньшим содержанием примесей получают при полимеризации ацетилен при 200—300° на медном катализаторе, имеющем тонкую пленку  $Cu_2O$ . Ацетилен, полученный из  $CaC_2$ , применяют в смеси с 3—10-кратным кол-вом инертного газа  $N_2$  или  $Ar$ , объем которого зависит от т-ры в зоне р-ции. Наиболее предпочтительна т-ра ~ 300°, при которой выход полимера в ~ 1,5 раза выше выхода при 270°. Отношение С : Н в полимере изменяется незначительно в интервале т-р 200—300°, но при т-ре > 340° начинают преобладать процессы дегидрирования. Катализатор готовят окислением поверхности меди NO при 400—500° или окислением воздухом при 350—400° с последующим восстановлением  $CuO$  в  $Cu_2O$  при помощи CO. Эффективность катализатора уменьшается из-за образования пленки купрена. Регенерацию периодически проводят при помощи окисления воздухом при 350—400° с последующим восстановлением  $CuO$  в  $Cu_2O$  при помощи CO, предварительно удаляя ацетилен из реактора. Напр., при 400° пленку купрена удаляют в течение 10 мин. В. Сергеев

62862 П. Способ получения составов для литья. Рубенс, Бойер (Method and composition for casting resins. Rubens Louis C., Boyer Raymond F.) [Dow Chemical Co.]. Пат. США 2740161, 3.04.56

Тонкоизмельченный, растворимый в бензоле полимер моновинилароматич. соединения ф-лы  $AgC(R) = -CH_2$  ( $Ar$  — ароматич. радикал бензольного ряда и  $R = H$  или  $CH_3$ ) засыпают в форму и заливают засыпанный полимер жидкостью, которая содержит ≥ 90 вес. % триэтил- или триизопропилбензола и до 10% триэтил-, триизопропилбензола, дивинилбензола или смеси последнего с моновинилароматич. соединением. Кол-во жидкости берется таким, чтобы она заполнила все промежутки частицами полимера. При стоянии происходит набухание частиц и образование гомог. желатинированной массы. Жидкость должна иметь величину  $Mu$  (характеризующую взаимодействие между жидкостью и полимером) в пределах 0,45—0,9 при 21°; если  $Mu = 0,45—0,55$  при 21°, вязкость жидкости должна быть > 1,2 *спуаз* при 25°. Значение  $Mu$  подсчитывают для линейных полимеров по ф-ле  $Mu = -[\ln(1 - V_2) + (1 - 1/x)V_2/V_2^2]$  и для сшитых полимеров — по ф-ле  $Mu = -[\ln(1 - V_2) + V_2 + V_2^{1/2}V_1/Mc]/V_2^2$ , где  $V_2$  — объемная доля полимера в максимально набухшем геле,  $x$  — отношение объема 1 г-моля полимера к объему 1 г-моля жидкости,  $d$  — уд. вес. твердого полимера в г/см<sup>3</sup>,  $V_1$  — объем 1 г-моля жидкости и  $Mc$  — средний мол. вес. сегментов полимерной цепи между поперечными сшивками. С. Басс

62863 П. Сополимеры перфторхлорэтилена с фторэтиленом и способ их получения. Дитман, Пассино, Титере (Copolymers of a perfluorochloroethylene and a fluoroethylene and method for their preparation. Dittman Albert L., Passino Herbert J., Teeters Wilber O.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2752331, 26.06.56

Для получения сополимеров смесь, содержащую 7—40 мол. % трифторхлорэтилена (I) и 60—93 мол. % винилиденфторида (II), сополимеризуют в блоке в

присутствии перекисей при т-ре от —20 до 0° или в водн. дисперсии (без эмульгатора) в присутствии окислительно-восстановительных систем при 0—50°. Соплимеризацию можно проводить в присутствии 1—10% вес. % модификатора ( $CHCl_3$ ,  $CF_2ClCCl_2F$ ,  $CCl_4$ ,  $CCl_3COCl$ ). Наиболее эффективен  $C_{12}H_{25}SH$ , который добавляют в кол-ве 0,01—0,3%. Значения относительных активностей ( $r_1 = 0,52 \pm 0,12$ , где  $M_1$  — мол. конц-ия I,  $r_2 = 0,17 \pm 0,02$ , где  $M_2$  — мол. конц-ия II), вычисленные из ур-ния Майо, позволяют получать сополимеры в определенных соотношениях звеньев I к II. Соплимеризацию проводят при давл. 3,5—37 кг/см<sup>2</sup>. Напр., смесь 70 мол. % I и 30 мол. % II полимеризуют в присутствии перекиси трихлорацетила в ампуле при —15° в течение 7 дней. Получают сополимер с содержанием 43,5 мол. % связанного I при 94,8%-ной конверсии. Продукт прессуют при 250° в течение 5 мин.; получают прозрачную эластичную пленку. В. Сергеев

62864 П. Сополимеры перфторхлорэтилена с фторэтиленом и способ их получения. Хонн (Copolymers of a perfluorochloroethylene and a fluoroethylene and method for their preparation. Honn Francis J.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2752332, 26.06.56

Сополимеры 70—80 мол. % трифторхлорэтилена (I) с 20—30 мол. % винилиденфторида (II) получают сополимеризацией мономеров в блоке в присутствии перекисей при т-ре от —20 до 0° или в водн. дисперсии в присутствии окислительно-восстановительных систем при 0—50° под давл. 6—17,5 кг/см<sup>2</sup>. Для регулирования мол. веса сополимеризацию можно проводить в присутствии 1—10% модификатора ( $CHCl_3$ ,  $CF_2ClCCl_2F$ ,  $CCl_4$ ,  $CCl_3COCl$ ,  $CBrCl_3$ ). Наиболее эффективен  $C_{12}H_{25}SH$ , который применяют в кол-ве 0,01—0,3%. Значения относительных активностей ( $r_1 = 0,52 \pm 0,12$ , где  $M_1$  — мол. конц-ия I,  $r_2 = 0,17 \pm 0,02$ , где  $M_2$  — мол. конц-ия II), вычисленные из ур-ния Майо, позволяют получать сополимеры с определенным соотношением звеньев. Напр., в стальной посеребренный автоклав помещают (все в ч.) 140 воды и последовательно при охлаждении добавляют р-р 2  $(NH_4)_2S_2O_8$  в 20 воды, р-р 0,8  $Na_2S_2O_5$  в 20 воды и р-р 0,2  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  в 20 воды. Смесь вакуумируют, добавляя 92,2 I и 7,8 II, перемешивают 18 час. и сбрасывают давление. Продукт промывают горячей водой и сушат в вакууме при 20°. Получают сополимер, содержащий ~ 75 мол. % звеньев I при конверсии ~ 27%. В. Сергеев

62865 П. Очистка фторхлоролефинов. Ландром, Хербст (Purification of chlorofluoroolefin monomer. Landrum Billy F., Herbst Ralph L., Jr.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2753379, 3.07.56

Для получения полимеров с более высоким мол. весом и с большей термич. стабильностью фторхлоролефины, напр.,  $CH_2CFCl$ ,  $CFClCF_2$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3F_5Cl$  или  $CHF_2CHCH_2$ , очищают от ингибирующих примесей, смешивая их с 0,01—10% (лучше 0,05—1%) циклич. терпенов, и нагревают смесь под давлением при т-ре от 30° до критич. т-ры. Очищ. мономер выделяют из смеси ректификацией или экстракцией водн. р-ром  $H_2SO_4$  или  $H_3PO_4$ . Установка для очистки может быть объединена с установкой для синтеза мономеров. Фторхлоруглеводород (напр., трифтортрихлорэтан) сначала подвергают дегалогенированию действием Zn. Полученный хлорфторолефин, содержащий воду и другие примеси ( $CH_3OH$ ,  $COCl_2$ ,  $CH_3COF$ , трифтортрихлорэтан), смешивают с терпеном, промывают смесь водой для удаления растворимых в воде в-в ( $CH_3OH$ ), высушивают сорбентом ( $CaSO_4$ ), отгоняют из смеси низкокипящие примеси (трифтортрихлорэтан), нагревают под давл. 5—15 атм при указанной

выше т-ре (30—60°) для удаления высококипящих примесей, которые реагируют с терпеном и фракционируют для выделения чистого мономера. В качестве терпенов используют дипентен, лимонен,  $\Delta^3,8(9)$ -ментадиеп, терпинилен или смесь последнего с дипентеном.

**62866 П.** Способ очистки фторсодержащих полимеров. Мантелл, Барнхарт (Purification process for fluorine-containing polymers. Mantell Russell M., Barnhart William S.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2751375, 19.06.56

Фторсодержащие полимеры для очистки от металлических примесей экстрагируют к-тами, содержащими 2—14 атомов С в молекуле. С этой целью полимер измельчают до величины частиц 10—150 меш и обрабатывают 2—20-кратным весовым кол-вом к-ты при атмосферном давлении и т-ре от 20° до т-ры кипения к-ты в течение 1—24 час., либо при более высокой т-ре и давлении выше атмосферного в течение от 10 мин. до 24 час. в зависимости от природы полимера и характера примесей. Указанным способом очищают полимеры тетрафторэтилена, перфторпропена, перфторбутадиена, винилиденфторида и других фторсодержащих олефинов, а также их сополимеры. Для очистки применяют  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , пропионовую, трихлоруксусную, этилендиаминтетрауксусную, фенолдендиаминтетрауксусную и другие к-ты. Обработанный описанным образом полимер отделяют фильтрацией или декантацией, промывают водой и метанолом до полного удаления остатков к-ты и сушат. Пример. 40 г мелкоизмельченного политрифторхлорэтилена с вязкостью 0,62 *стокс* смешивают с 200 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Смесь нагревают при т-ре кипения к-ты в течение 24 час., фильтруют, полимер промывают и сушат. После указанной обработки полимер имеет вязкость 0,67 *стокс*. Очищенный от примесей полимер после действия т-ры 275° в течение 24 час. снижает вязкость до 0,52 *стокс*, а неочищенный в тех же условиях — до 0,46 *стокс*. Вязкость определялась для 0,5%-ного р-ра полимера в дихлорбензотрифториде. А. Петрашко

**62867 П.** Способ очистки фторсодержащих полимеров. Барнхарт, Мантелл (Purification process for fluorine containing polymers. Barnhart William S., Mantell Russell M.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2751376, 19.06.56

Фторсодержащие полимеры (полихлортрифторэтилен, политетрафторэтилен, полиперфторбутадиеп, поливинилиденфторид, политрифторэтилен), содержащие металл. и окисляемые органич. примеси, обрабатывают смесью водорастворимой алифатич. к-ты, содержащей 2—10 (или 2—5) атомов С (уксусной, трихлоруксусной), воды и окислителя — растворимого в воде неорганич. соединения тяжелого металла с высшей валентностью, способного восстанавливаться в соединения, где металл имеет более низкую валентность ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Содержание воды в указанной смеси составляет 0,015—0,3 моля, а окислителя — 0,003—0,03 моля на 1 моль к-ты. В смесь можно добавлять второй окислитель (хлорат К), обладающий сильной окисляющей способностью и предназначенный для восстановления окисляющей способности первого. В этом случае содержание  $\text{CrO}_3$  и хлората К в смеси составляет соответственно 0,0003—0,001 и 0,01—0,04 моля на 1 моль к-ты. Полимер в мелко измельченном состоянии (40—150 меш) обрабатывают 3—7-кратным кол-вом смеси при т-ре от 20° до т-ры кипения смеси (или при более высокой т-ре, но при повышенном давлении) в течение 1—24 час. Обработанный таким образом полимер многократно промывают водой, смесью  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{HCl}$  и, наконец,  $\text{CH}_3\text{OH}$  до получения отрицательной р-ции на  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Очищенный полимер фильтруют и сушат. А. П.

**62868 П.** Жидкие теломеры акриловых эфиров с изопропилированным бензолом и метод их получения. Реберг (Liquid acrylic ester telomers with isopropylated benzene and process for their production. Rehberg Chessie E.) [The United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2752387, 26.06.56

При полимеризации алкилакрилатов (алкил содержит 1—4 атома С) при повышенной т-ре или в присутствии перекисей, в среде изопропилированного бензола (I) происходит образование жидких низкомолекулярных теломеров ф-лы  $\text{R}-(\text{M})_x-\text{H}$ , где  $\text{RH}$  — изопропилированный бензол,  $\text{M}$  — звено мономера,  $x$  — степень полимеризации алкилакрилата. Теломеры имеют т. кип. 72—178°/0,01 мм, устойчивы к действию влаги, тепла, света и окислителей и могут применяться как пластификаторы, смягчители и смазочные масла. I отдает атом Н, обрывающий растущую цепь полимера, и образует при этом радикал, вызывающий полимеризацию новой цепи. Для р-ции обычно используют триизопропилбензол (наиболее эффективный), п-цимол, кумол и подобные в-ва, а также этил- и бутилакрилат. Образующийся полимер должен быть растворим в реакционной смеси, так как в противном случае полимеризация приводит к образованию твердого полимера. Полимеризацию проводят при т-ре кипения I. Напр., 2 объемн. ч. п-цимола и 1 объемн. ч. бутилакрилата нагревают при т-ре кипения (162°) и постепенно повышают т-ру до 177° в течение 5 час. Затем цимол отгоняют при 70°/20 мм и 30°/2 мм, а полимер при 0,10 мм рт. ст. Получают 15 г теломера с т. кип. 100—200°/0,1 мм (конечная т-ра в кубе 280°). Остаток в кубе (91,0 г) — слабо-желтая сиропообразная жидкость,  $n_D^{20}$  1,4692,  $d_4^{20}$  1,0413, вязкость 12,46 *пуаз* при 20°. Выход 78 вес. % от веса взятого бутилакрилата. В. Сергеев

**62869 П.** Способ изготовления гонка ткацкого станка из поливинилового спирта. Беймиллер (Method of making loom picker from polyvinyl alcohol and product. Baymiller John W.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2750348, 12.06.56

Гонки ткацкого станка изготовляют из композиции на основе поливинилового спирта, содержащей 20—65 вес. ч. пластификатора и 0,5—5 вес. ч. стеарата щел.-зем. металла или Zn. Перед формованием композицию нагревают при 143—171° в течение ~10 мин. Напр., композиция содержит (в вес. ч.): поливинилового спирта 100, глицерина 60, стеарата Mg 2, воды 50, двуокиси Ti 5.  $\text{TiO}_2$  и стеарат Mg вводят в поливиниловый спирт, перемешивают в течение 30 мин, добавляют воду и перемешивание продолжают еще 30 мин. В смесь добавляют глицерин, после смешения нагревают при 165—171° в течение 8—10-мин. и формуют необходимые изделия. А. Петрашко

**62870 П.** Полимеры четвертичных аммонийных производных акриловой кислоты. Барни (Quaternary ammonium polymers of the acrylic type. Barney Arthur L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 24164, 12.06.56

Доп. к пат. США 2677679 (РЖХим, 1956, 37697). Смесью мономеров, содержащую  $\geq 1\%$  в-ва ф-лы  $\text{CH}_2=\text{C}[(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{N}^+\text{COOZNR}^-\text{R}^-\text{X}]$ , полимеризуют в присутствии радикальных инициаторов в однородной дисперсии в OH-содержащем р-рителе для мономера четвертичного аммонийного соединения. В ф-ле  $\text{X}$  — целое число от 0 до 4,  $\text{R}^+$ ,  $\text{R}^-$  и  $\text{R}^{++}$  — углеводородные радикалы, не содержащие неароматич. ненасыщ. связей и имеющие в сумме 3—12 атомов С, Z — алкилен и X — одновалентный солеобразующий анион. Для получения сополимеров применяют смесь  $\geq 85\%$  акрилонитрила и 1—15% вышеуказанного мономера, напр. метилсульфата метакрилоксиэтилтриметиламм.



мий. Смесь 9,5 ч. стирола, 1,0 ч.  $\beta$ -метакрилоксиэтил-триметиламмоний-*n*-толуолсульфоната (из  $\beta$ -диметил-аминоэтилметакрилата и метил-*n*-толуолсульфоната), 0,3% диспергатора, 100 ч. воды и 0,06 ч.  $\alpha, \alpha'$ -азодизо-бутирамидингидрохлорида нагревают в атмосфере  $N_2$  в закрытом сосуде 4 часа при 60°. После промывки продукта *p*-ции метанолом получают 1,6 ч. нерастворимого в толуоле твердого белого полимера, который можно отпрессовать в виде пленки при 170°. Полимер содержит 0,26% N, что соответствует 6,4 вес.% четвертичного аммонийного соединения в полимере.

Ю. Васильев

**62871 П. Полимеризация акрилонитрила в растворе.** Шилдкнехт, Уоллес (Solution polymerization of acrylonitrile. Schildknecht Calvin E., Wallace Mary L.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2768148, 23.10.56

Полимеры и сополимеры, содержащие  $\geq 70$  (лучше 80—90) мол.% акрилонитрила, получают полимеризацией мономеров в среде *p*-рителей, в качестве которых используют алициклич. карбонаты (смесь этилен и пропиленкарбоната, триметилен-, 1,2-бутилен-, изобутилен- или 2,3-бутиленкарбонат) и лактоны ( $\gamma$ -бутиролактон,  $\beta$ -пропиолактон,  $\gamma$ -изокапролактон или  $\gamma$ -детилабугтиролактон). В углеродной цепи *p*-рителя содержится 3—6 атомов C. Для сополимеризации с акрилонитрилом применяют, напр., N-виниллактамы (N-винил- $\alpha$ -пиперидон, N-винил- $\alpha$ -пирролидин, N-винилкапролактон). Полимеризацию проводят в токе  $CO_2$  при 20—60° в присутствии органич. или неорганич. перекисей или азосоединений, образующих свободные радикалы при  $t$ -ре  $\leq 60^\circ$  (напр., перекиси метилэтилкетона, изопропилперкарбоната, перекиси 2,4-дихлорбензоила, азо-*bis*-изобутиронитрила) в кол-ве 0,1—2% от веса мономеров. Конц-ция мономеров в реакционной смеси 5—90% (лучше  $\geq 10\%$ ). В этих условиях *p*-ция протекает 1—20 час. Пример. Смесь 47,5 вес. ч. акрилонитрила и 2,5 вес. ч. N-винилпирролидона растворяют в 158 вес. ч.  $\gamma$ -бутиролактона. В смесь добавляют кусочек сухого льда и 0,25 вес. ч. перекиси метилэтилкетона (в виде 60%-ного *p*-ра в диметилфталате). Полимеризацию проводят в течение 6 час. при 22—28° с продувкой  $CO_2$ . Выход полимера 95% теоретического. Приведенная вязкость *p*-ра 0,1 г полимера в 100 мл диметилформамида 1,8. *p*-р может быть использован для изготовления волокна с прочностью 2—2,7 г/дене и удлинением 9,6—9,9%.

А. Петрашко

**62872 П. Получение сополимеров акрилонитрила** (Procédé pour la production de copolymères d'acrylonitrile) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1114236, 10.04.56

Сополимеры акрилонитрила получают полимеризацией при 30—70° смеси акрилонитрила и 2—15% уретана ненасыщ. спирта (аллилового, метилаллилового, кротилового и др.). Сополимер хорошо окрашивается основными красителями и красителями для ацетата целлюлозы. К *p*-ру 1 ч. персульфата K и 0,5 ч. бисульфата Na в 705 ч. воды добавляют при 60° и pH 3 в течение 2 час. смесь 90 ч. акрилонитрила и 2,5 ч. N-метилаллилуретана и перемешивают еще 2 часа при этой же *t*-ре. Постепенно образуется с выделением тепла белая суспензия полимера, которую отфильтровывают, отмывают и сушат при 100°. Сополимер имеет  $K_w$  86.

Ю. Васильев

**62873 П. Растворение полимеров акрилонитрила.** Баллентайн (Dissolution of acrylonitrile polymers. Ballentine James B.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2744082, 1.05.56

Полимеры и сополимеры, содержащие 70% связанного акрилонитрила, подвергают набуханию в ди-

метилформамиде или диметилацетамиде и помещают дисперсию в ВЧ-поле ( $\geq 30$  Мгц); при этом набухшие частички полимера быстро растворяются при энергичном перемешивании в течение 2—10 мин. без повышения общей *t*-ры *p*-ра  $> 80$ —100°. Аналогично готовят *p*-ры смеси полимера акрилонитрила с 2—50 вес.% смешанного полимера 10—70 (или 45—55) % акрилонитрила с 30—90 (или 55—45) % винилзамещ. третичного гетероциклич. амина, напр., винилпиридина.

В. Сергеев

**62874 П. Сополимер дибутилового эфира  $\alpha$ -стирилфосфиновой кислоты и акрилонитрила.** Кувер, Дикки (Copolymer of  $\alpha$ -dibutylphosphonostyrene and acrylonitrile. Coover Harry W., Jr., Dickey Joseph B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2743261, 24.04.56

Сополимеры 10—50 вес.% дибутилового эфира  $\alpha$ -стирилфосфиновой к-ты и 90—50 вес.% соединений, содержащих винильную группу, получают полимеризацией мономеров при 0—150° в блоке, *p*-ре или эмульсии в присутствии инициаторов, напр. перекиси бензоила, в кол-ве 0,1—1% от веса исходных мономеров. Напр. смесь (в г): акрилонитрила 7, дибутилового эфира  $\alpha$ -стирилфосфиновой к-ты 3,  $(NH_4)_2S_2O_8$  0,1, бисульфата Na 0,1, лаурата K 0,5, полимеризуют в течение 16 час. при 35° в 100 мл дистил. воды. Полученный полимер с *t*. размягч. 195° содержит 30% связанного фосфорного эфира и 70% акрилонитрила и при прядении из *p*-ра в диметилформамиде образует эластичное негорючее волокно.

А. Петрашко

**62875 П. Способ укрепления грунта** (Perfectionnements relatifs au traitement du sol et compositions à cet effet) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1113937, 5.04.56

В грунт вводят *p*-р или водн. дисперсию производных акриловой к-ты и 0,5—10% алкилдендиакриламида общей ф-лы  $(CH_2=CRCONH)_2CH_2R'$ , где группа  $R'CH$  — углеводородный остаток альдегида и R—H или  $CH_3$ . Композиция содержит катализатор полимеризации и, полимеризуясь, образует нерастворимое в воде соединение. Дисперсию или *p*-р добавляют из расчета содержания 5—70% воды в готовой смеси при отношении кол-ва грунта к кол-ву полимерной композиции от 3:1 до 25:1. Способ применяют для укрепления грунта и почвы, напр. при строительстве дорог и аэродромов. Для укрепления песка смешивают 11,03% акрилата Ca, 0,12% метилдендиакриламида, 0,12% персульфата K и 0,03% бисульфата Na; при содержании воды в окончательной смеси 66,67—22,03% грунт через 16 час. при 20—25° становится твердым, а в случае избытка воды приобретает каучукоподобный вид, но остается неразмываемым.

Ю. Васильев

**62876 П. Сополимеры ненасыщенной дикарбоновой кислоты и касторового масла.** Йоман (Castor oil-unsaturated dicarboxylic acid copolymer resins. Yeoman Frederick A.) [Westinghouse Electric Corp.]. Канадск. пат. 512591, 3.05.55

Композиция состоит из 100 вес. ч. *p*-рителя — полимеризуемого жидкого мономера (напр. стирола), имеющего группу  $CH_2=C$ , и 5—300 вес. ч. нежелатинированного сложного эфира с низким кислотным числом, полученного *p*-цией: а) неполного кислого эфира касторового масла и  $\alpha, \beta$  — ненасыщ. дикарбоновой к-ты, имеющего в среднем две свободные  $COOH$ -группы в молекуле; кислый эфир получают взаимодействием 1 моля касторового масла с 2—3 молями фумаровой или малеиновой к-ты, малеинового, хлормалеинового или цитраконового ангидрида; б) окисей алкиленов или гликолей, не имеющих других реакционноспособных групп кроме окисных или  $OH$ -групп и этиленовой группы. Второй компонент (напр., *bis*-оксипропил-

маленнат) берут в таком кол-ве, чтобы число ОН-групп было эквивалентно числу СООН-групп первого компонента.

Ю. Васильев  
62877 П. Способ очистки простого полиэфира тетраметилэтиленгликоля. Хилл, Шульц (Process for purification of polytetramethyleneether. Hill Frederick B., Jr, Schulze Robert A.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2751419, 19.06.56

Непрерывный способ очистки политетраметилэтиленового эфира гликоля, полученного каталитич. полимеризацией тетрагидрофурана и содержащего кислые соединения и другие примеси, состоит в последовательной 3—6-кратной промывке полимера водой в последовательно соединенных аппаратах по принципу противотока. Оставшуюся после отмывки к-ту нейтрализуют 5—15%-ной водн. суспензией гидроокиси Са из расчета 0,25—5 ч. Са(ОН)<sub>2</sub> на 100 ч. полимера. Последующую очистку производят активированным древесным углем, полимер фильтруют и отгоняют оставшуюся воду. Приведена схема технологии, процесса и схематич. чертеж аппарата. А. Петрашко

62878 П. Способ получения искусственных смол. Келер, Пич (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen. Köhler Rudolf, Pietsch Helmut) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 943906, 1.06.56. Доп. к пат. ФРГ 912503 (РЖХим, 1955, 56852).

Искусственные смолы получают взаимодействием простых полиэфиров триметилэтиленгликоля, содержащих оксациклубутановые кольца в боковых радикалах с ди- или полифункциональными органич. соединениями (к-тами, ангидридами или хлорангидридами к-т) в присутствии катализаторов. Простые полиэфиры могут иметь развитую в небольшой степени пространственную структуру. Напр., 58 г дихлоргидрина пентаэритрита смешивают с 350 мл абс. спирта, в котором растворено 37 г КОН. Смесь кипятят 30 мин. на водяной бане, отфильтровывают NaCl, фильтрат извлекают эфиром, эфирный слой высушивают Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и после удаления эфира сублимируют в вакууме. Из 34 г продукта получают при вакуумной сублимации 11 г диоксасипропентана. Остаток далее фракционируют и выделяют 17 г в-ва с т. кип. 110—130°/4 мм, из которого при последующем фракционировании выделяют 2-метил-2-хлорметил-2-оксациклубутан (I) с т. кип. 102—107°/2—3 мм. 68 г I смешивают с 1 мл 4,5%-ного эфирного р-ра BF<sub>3</sub> и нагревают постепенно до 100—150°. Полимеризация протекает при интенсивном выделении тепла. После завершения р-ции нагревают еще 2 часа при 130—150°. Полученный полиэфир растворяют в 100 мл абс. спирта, вводят р-р 40 г КОН в 200 мл спирта и кипятят 30 мин. Выпавший KCl отфильтровывают и отгоняют р-ритель. В остатке получают полимер с мол. в. 960, содержащий 8—9,5% эпоксидного О, который сплавляют с 35—40% фталевого ангидрида при 120—140° в течение 10 мин. Смола наносят на склеиваемые поверхности и дополнительно нагревают при 120—140°. Прочность склейки поверхностей из Al (на сдвиг) составляет ~1 кг/мм<sup>2</sup>. Кроме BF<sub>3</sub> можно применять также другие катализаторы Фриделя — Крафта, напр., AlCl<sub>3</sub> или ZnCl<sub>2</sub>, а в качестве отвердителей — малеиновую, янтарную, адипиновую или себаценовую к-ты и их ангидриды, а также полиэфирные или полиамидные, имеющие на концах цепей СООН-группы. Полимеры применяют также в качестве смол для литья. Т. Карина

62879 П. Способ получения терморезистивных смол. Штигер, Криспин (Verfahren zur Herstellung von härthbaren Kunstharzen. Stieger Gerhard, Krispin Karl-Heinz) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 963102, 02.05.57

Эпоксидные смолы обрабатывают равным кол-вом продуктов конденсации фенола и формальдегида, ко-

торые имеют этерифицированные фенольные ОН-группы. Напр., 100 вес. ч. эпоксидной смолы *n,n'*-диоксидифенилдиметилметана и эпихлоргидрина растворяют в 60 ч. этилового эфира гликоля и 40 ч. ксилола и перемешивают с 200 ч. 50%-ного р-ра бензилового эфира тетраметилпропановидного диоксидифенилдиметилметана в бутаноле. К смеси добавляют бутилацетат для получения р-ра определенной вязкости, который затем наносят на пластинки белой жести и нагревают в течение 30 мин. при 190°. Полученная пленка обладает хорошими механич. свойствами и отличной устойчивостью при кипячении в воде, 3%-ном р-ре CH<sub>3</sub>COOH, а также в смеси органич. р-рителей. Отверждение композиции также проводят в присутствии полиамидов (напр., диэтилентриамин, триметилентетрамин, *n*-фенилдиамин); материалы используют для лаков, пластич. масс и компаундов. В. Волков

62880 П. Получение стабильных желатинированных пластических масс, образующих при полимеризации пространственную структуру. Сак, Фуркад (Procédé de fabrication de masses plastiques stables, à consistance gélatineuse, pouvant subir une réticulation tridimensionnelle par polymérisation ultérieure. Sack Henri, Fourcade Robert) [Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais]. Франц. пат. 1113874, 5.04.56

Для регулирования процесса отверждения полиэфирной смолы применяют смесь восстанавливающих солей (FeCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub>, нафтенаты Co, Zn и др.) и ди-, три или полигликолей. Процесс полимеризации приостанавливается на стадии, зависящей от состава регулирующей смеси, и композиция образует желатинообразную массу, сохраняющуюся в течение нескольких недель при ~20°. При нагревании до 100° р-ция возобновляется и продукт отвердевает полностью. Композиция может содержать наполнители — графит, металл. и минер. порошки, стеклянное волокно, ткань и пигменты. Изделия, полученные из указанной композиции медленной полимеризацией при низкой т-ре, свободны от внутренних напряжений. Ткань из стеклянного волокна пропитывают при 0° неотвержденным полиэфиром с добавлением 1,5% перекиси бензоила и 0,5% регулирующего р-ра (1 ч. SnCl<sub>2</sub> в 2 ч. диэтилэтиленгликоля). Пропитанную ткань пропускают через нагретые вальцы и далее в камеру, нагретую до 35°, где происходит быстрое желатинирование. Ткань, помещенную между тонкими листами полиэтилена, можно хранить несколько недель при ~20°. Для получения изделий требуемой формы листы прессуют при 120°. Ю. Васильев

62881 П. Внутрикислечные соединения. Берсуэрт (Chelating agents. Bersworth Frederick C.) [Dow Chemical Co.]. Пат. США 2765284, 2.10.56

Соединения ф-лы  $\text{O}-\text{A}-\text{NHXNR}_2$  и их щел. соли полимеризуют при кипячении дисперсии исходного в-ва в смеси диоксана и воды (75:25) в течение 5—10 час. В ф-ле группа  $\text{O}-\text{A}$  означает алкил, содержащий несколько атомов С и эпоксидный цикл, X имеет ф-лу  $-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-$  или  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  и R—CH<sub>2</sub>COOH или (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH. Полимеры применяют в качестве термо- и светостабилизаторов и пластификаторов для виниловых смол и каучуков. Ю. Васильев

62882 П. Формование изделий из синтетической смолы, содержащей наполнитель и искусственное или природное волокно. Хертер (Perfectionnement aux procédés pour le moulage de pièces en résine synthétique contenant une charge, une insertion en fibre artificielle ou naturelle ou analogue. Hertel



William-Jacques). Франц. пат. 1112937, 20.03.56

Для получения формованных изделий, лишенных пузырьков воздуха, из синтетич. полиэфирных и других смол, содержащих инертные наполнители и водонепроницаемые материалы, наполнитель предварительно пропитывают химически инертной органич. или неорганич. жидкостью, растворяющей или вызывающей набухание смолы (напр., водой, бензолом и его производными, кетонами, диоксаном, спиртами, полигликолями, хлорпроизводными). Для уплотнения и удаления пузырьков массу или слоистый материал подвергают вибрации.

Ю. Васильев  
62883 П. Раздельное получение фенолальдегидных смол. Мерриам (Selective phenol-aldehyde resinification. Merriam John H.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2750354, 12.06.56

Непрерывный процесс конденсации фенола или его гомологов (крезолов, ксиленолов) с альдегидами (напр., формальдегидом, параформальдегидом, ацетальдегидом, фурфуролом) предполагает наличие системы реакторов. Смесь исходных реагентов с катализатором ( $H_2SO_4$  или щавелевая к-та,  $NH_4OH$  и др.) непрерывно вводит в нижнюю часть первого реактора со скоростью 15,2—19,2 л/час на 1 л объема аппарата. Конденсация происходит при 65—100°. В процессе образования смолы последняя скапливается на дне реактора, а верхний водный слой, содержащий не вошедшие в р-цию исходные компоненты, поступает из верхней части первого реактора в нижнюю часть второго реактора, где происходит дальнейшая конденсация. Образовавшаяся смола по мере достижения необходимой степени конденсации и вязкости сливается через нижний край в общий сборник, из которого поступает на сушку. Процесс исключает превращение мол. веса смолы выше желаемого и в то же время обеспечивает наиболее полное использование (94,8% теоретического) исходных продуктов. Приведена схема технологич. процесса.

А. Петрашко  
62884 П. Гидроксильированные фенолальдегидные смолы и способ их получения. Де-Гроуте (Certain hydroxylated phenol-aldehyde resins and method of making same. De Groote Melvin) [Petrolite Corp.]. Пат. США 2743259, 24.04.56

Плавкую, растворимую в органич. р-рителях и не растворимую в воде фенолальдегидную смолу, получаемую из альдегида, содержащего  $\leq 8$  атомов С, и замещ. фенола с функциональностью  $\leq 2$ , имеющего ф-лу  $RC_6H_4OH$  ( $R$  — углеводородный радикал, содержащий  $\leq 24$  атомов С, связанный с фенольным ядром в орто- или пара-положении), оксикалируют арилзамещ. окисями алкиленов, напр. окисью стирола, алкил- и алкоксизамещ. в ядре окисью стирола, арилизированной в ядре окисью стирола, а также арилзамещ. окисями алкиленов, содержащими конденсированные ароматич. системы. В р-цию на 1 моль смолы берут  $\geq 2$  моля окиси алкилена. Р-цию проводят при т-ре ниже т-ры пиролиза исходных и конечного продуктов в присутствии щел. катализатора. Напр., р-р 880 г амилфенолформальдегидной смолы и 20 г метилата Na в 1000 г бензола нагревают до 60°, в смесь вводят частями в течение 15 мин. 600 г окиси стирола и нагревают в течение  $\sim 7$  час. при максим. т-ре 155°. Смолу используют в качестве эмульгатора и вспомогательного в-ва в текстильной пром-сти.

А. Петрашко  
62885 П. Оксикалированные термопластичные фенолальдегидные смолы, модифицированные аминами, и способ их получения. Де-Гроуте (Oxyalkylated amine-modified thermoplastic phenol-aldehyde resins, and method of making same. De Groote Melvin) [Petrolite Corp.]. Пат. США 2743251, 24.04.56

Фенолальдегидную смолу конденсируют с вторичным моноамином и формальдегидом, взятыми в молекулярном отношении соответственно 1:2:2, и оксикалируют полученный продукт р-ции. В качестве фенолальдегидной смолы используют плавкую, растворимую в органич. р-рителях и не растворимую в воде смолу, полученную из фенола общей ф-лы  $RC_6H_4OH$  ( $R$  — алифатич. углеводородный радикал, содержащий 4—24 атома С и связанный с ядром в положении 2, 4 или 6, напр. бутил, амил, гексил, децил или додецил) и альдегида, содержащего  $\leq 8$  атомов С (напр., формальдегид, ацетальдегид, пропиональдегид или бутиральдегид). Молекула смолы содержит 3—6 фенольных ядер, имеющих функциональность  $\leq 2$ , а применяемый амин не содержит ОН-групп. Связанные с атомом N алкильные, алициклич., ариалкильные или гетероциклич. радикалы содержат  $\leq 32$  атома С. Конденсацию проводят в среде р-рителя при т-ре, достаточной для удаления воды, но ниже т-ры пиролиза исходных продуктов и продукта р-ции. Соотношение исходных продуктов р-ции конденсации обеспечивает такое строение цепей молекул конечного продукта, при котором атомы N амина связаны с молекулой смолы метиленными мостиками. Оксикалирование продукта конденсации производят  $\alpha, \beta$ -окисями алкиленов, имеющих  $\leq 4$  атома С (напр., окисями этилена, пропилена, бутилена, глицидным и метилглицидным спиртами). Напр., измельченную в порошок фенолальдегидную смолу, полученную на основе *n*-трет-бутилфенола и формальдегида, с мол. в. 882,5 в кол-ве 882 г растворяют в равном кол-ве кислоты. Р-р нагревают до 30—35°, добавляют 146 г диэтиламина и в смесь при энергичном перемешивании равномерно в течение 2,5 часа вводят 162 г формальдегида (конц-ия 37%). Смесь перемешивают 20 час. при 30—45°, продукт р-ции отделяют от воды и отгоняют кислот до т-ры  $\sim 145^\circ$  в течение 4 час. 4,78 кг продукта р-ции растворяют в 3,98 кг кислоты и в р-р вводят 0,453 кг мелкоизмельченной каустич. соды в качестве катализатора. Т-ру в реакторе поднимают до 125—130° и давл. до 1,05—1,4 кг/см<sup>2</sup>. В реактор вводят окись этилена в кол-ве 4,78 кг в течение 3 час. и перемешивают смесь еще 30 мин. Полученная смола имеет теоретич. мол. в. 2112. Дальнейшее оксикалирование приводит к повышению мол. веса.

А. Петрашко  
62886 П. Пиримидинальдегидные смолы. Уолтер (Pyrimidine-aldehyde resins. Walter Henry A.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2749324, 5.06.56

Термоактивные смолы получают конденсацией при нагревании 1—6 молей альдегида с 1 молем производного пиримидина, напр. 2,4,5-триамино-6-алкоксипиримидином, 2,4,5-триамино-6-аллилалкоксипиримидином или 2,4,5-триамино-6-циклогексокси-пиримидином. В качестве альдегида используют формальдегид, а также ацетальдегид, гептальдегид, крононовый альдегид, акролеин, метакролеин, фурфурол и др., а в качестве производных пиримидинов 2,4,5-триамино-6-метокси-пиримидин, 2,4,5-триамино-6-бутоксипиримидин и др. Указанные смолы можно модифицировать спиртами (напр., метанолом, этанолом, бутанолом, октанолом, 2-этилгексанолом и др.) и фенолами (напр., фенолом, алкилфенолами, крезолом, резорцином, ксиленолом и др.). Конденсацию проводят при pH 8—9, в присутствии гидроокисей щел. металлов или  $NH_4$ , смолы отверждаются при 100—200°, также в присутствии кислотных катализаторов. Перед отверждением их можно смешивать с продуктами конденсации альдегидов с мочевиной, тиомочевиной, дициандамином, меламином и другими аминопластами. Напр., 1 моль 2,4,5-триамино-6-метокси-пиримидина смешивают с 3 молями  $CH_2O$  (конц-ия 37%), pH смеси доводят до 8—9 при помощи NaOH и конденсируют в течение 1 часа при

атмосферном давлении. Готовый продукт конденсации вакуумируют для удаления воды и получают твердую хрупкую смолу.

**62887 П.** Полимеризация циклических лактамов  $\omega$ -аминокарбоновых кислот (Procédé pour la polymérisation de lactames cycliques d'acides oméga-amino-carboniques) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Франц. пат. 1113691, 3.04.56

Циклические лактамы  $\omega$ -аминокарбоновых к-т, имеющие  $\geq 7$  атомов в цикле, полимеризуют в присутствии щел. катализаторов, вводимых в р-ре, причем р-ритель (напр., метанол или этанол) удаляют до полимеризации, которую проводят при т-ре кипения лактама. Через лактам пропускают сильный ток сухого инертного газа или в процессе полимеризации или ранее при более низкой т-ре. После введения щелочи и удаления р-рителя можно продуть газом только часть в-ва, которую затем присоединяют к остальной части. В цилиндрич. сосуде диам. 3 см нагревают до 250° 50 г чистого лактама. Вводят по каплям 2 мл р-ра соды в спирте, содержащего 5 г соды в 100 мл спирта. Немедленно по введении щелочи быстро нагревают массу до сильного кипения. Через 4 мин. при повышении т-ры масса становится вязкой и способной к прядению. При охлаждении получают твердое бесцветное в-во.

**62888 П.** Полимеризация циклических лактамов  $\omega$ -аминокарбоновых кислот (Procédé pour la polymérisation de lactames cycliques d'acides oméga-amino-carboniques) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Франц. пат. 1113525, 30.03.56

Циклические лактамы  $\omega$ -аминокарбоновых к-т, имеющие  $> 7$  атомов в цикле, полимеризуют, вводя в часть реакционной смеси щел. катализаторы с одновременной интенсивной продувкой смеси сухим инертным газом при т-ре выше т-ры плавления лактама; обработанную таким образом часть смеси присоединяют к оставшему полимеризуемому в-ву и завершают р-цию. Соотношение щелочи и лактама составляет 1:10 для соды и 3:10 для поташа. Напр., 4 г капролактама помещают в цилиндрич. реактор диам. 1,8 см и нагревают до 120°, после чего вводят 0,2 г соды. В течение всего периода нагревания и еще в течение 10 мин. после введения соды в расплавленную массу через трубку, проходящую до дна реактора, пропускают ток чистого сухого  $N_2$  со скоростью 1 л/мин. Обработанный лактам быстро выливают в приемник, содержащий 76 г сухого чистого лактама, защищенного от окисления атмосферой  $N_2$  и имеющего т-ру 240°. Через 6 мин. после смешения реакционная масса становится вязкой и пригодной для прядения.

**62889 П.** Смолы из ароматических поликетонов и тиоамидов поликарбоновых кислот. Блок, Томпсон (Resinous products from aromatic polyketones and thio acid polyamides. Bloch Herman S., Thompson Ralph B.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2752327, 26.06.56

Смолы получают при нагревании при 50—350° смеси ароматич. кетона, содержащего  $\geq 2$  СО-групп и тиоамида, имеющего  $\geq 2$ -CSNH<sub>2</sub>-или-CSNHR-групп (R-алкил). В качестве поликетонов обычно применяют о-, м- или п-диацетилбензол, различные диацетилные производные дифенила, о-, м- или п-ацетилбензофенон и аналогичные соединения, в которых кето-группы отделены алкиленовой группой (напр., дибензоилметан). В качестве политиоамидов используют тиомочевину, диамиды тиоацеталевой, тиофталевой к-т, производные тиокислот дифенила и т. п. Соотношения компонентов таковы, что на каждую незамещ. тиоамидную группу приходится 1 кето-группа; в случае присутствия групп-CSNHR мол. отношение — CSNHR:

$>C(=O) \geq 2$ . Поликонденсацию обычно проводят при атмосферном давлении. Вначале получают термопластич. смолу, которую при дальнейшем нагревании превращают в высокоплавкую или даже в термореактивную смолу благодаря сшиванию линейных цепей. Напр., эквимолекулярную смесь п-диацетилбензола и тиомочевину медленно нагревают до плавления. При плавлении происходит частичная конденсация, сопровождающаяся слабым потемнением продуктов, а при 180° образуется плавкая смола, которая при дальнейшем нагревании до 190—195° превращается в неплавкую форму.

**62890 П.** Получение полимеров аминок- и амидоэфиров и пропитанных ими лент (Polymères d'amido et d'aminocarbonyls, procédé de fabrication de ceux-ci et leur utilisation) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Франц. пат. 1113398, 28.03.56

См. австрал. пат. 201205 (РЖХим, 1957, 39345). Ю. Б. **62891 П.** Линейные полимеры на основе алкилфосфиновых кислот. Кувер (Resinous, linear polymeric alkanephosphonates. Coover Harry W., Jr.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2743258, 24.04.56

Смолы, применяемые для получения прессматериалов, волокна, пленок и лаков, имеют элементарные звенья ф-лы  $-(R)P(=O)OR'O-$ . Эти смолы получают взаимодействием диоксиароматич. соединений с хлорангидридами фосфиновых к-т ф-лы  $RP(=O)Cl_2$ . В ф-лах: R — алкил с 1—12 атомами С, напр., метил, амил, гептил или циклогексил, а R' — ароматич. остаток гидрохинона, резорцина, диоксидифенила или диоксидифенилсульфона. Исходные соединения берут в р-цию в эквимолекулярных кол-вах. Р-ция протекает в присутствии катализатора — безводн.  $MgCl_2$  (0,1—3,0% и более от веса исходных соединений) при 150—260°. Для удаления образующегося в процессе р-ции HCl используют сухой инертный газ (напр.,  $N_2$ ), который продувают через реакционную смесь. Пример. Смесь 5,5 г гидрохинона, 11,07 г хлорангидрида гептилфосфиновой к-ты и 0,1 г безводн.  $MgCl_2$  перемешивают, непрерывно поднимая т-ру за 4 часа до 205°. Для лучшего удаления HCl через реакционную смесь продувают сухой  $N_2$ . Когда продукт р-ции становится очень вязким, давление постепенно понижают до 5 мм рт. ст. и процесс продолжают при непрерывном перемешивании и нагревании еще в течение 4 час. при максим. т-ре 230°. Получают эластичный негорючий полимер янтарного цвета, растворимый в диметилформамиде.

**62892 П.** Пластифицированные листы из триацетат целлюлозы. Колдуэлл (Plasticized sheet of cellulose triacetate. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2759836, 21.08.56

Прозрачные, эластичные, обладающие низкой воспламеняемостью листы и пленки получают пластификацией триацетата целлюлозы диалкильным эфиром 1,4-эндометиленгексагидро-2,3-фталевой к-ты (эфир I), алкильная группа которого содержит 1—4 атома С. Кол-во пластификатора составляет 25—100 ч. на 100 ч. ацетата целлюлозы. I получают этерификацией эндометиленгексагидрофталевой к-ты одноосновными насыщ. алифатич. спиртами при нагревании в присутствии  $H_2SO_4$ . Выделяющуюся при этерификации воду удаляют азеотропной перегонкой с бензолом, ксилолом или толуолом. I также может быть получен гидрогенизацией соответствующего эфира эндометиленгетрагидрофталевой к-ты. Напр., 100 вес. ч. ацетата целлюлозы растворяют в любом подходящем р-рителе и к р-ру добавляют 15—70 вес. ч. (лучше 15—50 ч.) I. Композицию можно применять для изготовления упаковочного материала, фотопленок, прессматериалов, волокна и лаков.



62893 П. Способ получения светостойкого полистирола. Хануш (Verfahren zur Herstellung von lichtbeständigen Styrolpolymerisaten. Hanusch Fritz) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 940609, 22.03.56

Доп. к пат. ФРГ 923508 (РЖХим, 1957, 35907). Светостойкий полистирол получают при добавлении к стиролу или полистиролу окиси этилена или пропилена или продуктов их р-ции или с соединениями, содержащими одну или несколько ОН- или СООН-групп. Для улучшения светостойкости одновременно добавляют стеарат Zn в кол-ве 0,001—0,05%. Напр., 100 вес. ч. полистирола, полученного полимеризацией стирола в присутствии 0,5% диэтиленгликольмонобутилового эфира, смешивают с 0,02 вес. ч. стеарата Zn и прессуют на литевой машине в форме цилиндра длиной 5 мм и diam. 2,5 мм. Цвет образцов после 100 час. облучения УФ-светом изменяется в меньшей степени, чем у образцов, в которых стеарат Zn отсутствует.

Т. Карина  
62894 П. Стабилизация полистирола N,N'-ди-β-нафтил-л-фенилендиаминном. Вуд, Уилкинсон (Stabilization of polystyrene with N,N'-di-β-naphthyl-p-phenylenediamine. Wood Ernest H., Wilkinson James R.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2759905, 21.08.56

Тепло- и светостойкий материал получают, добавляя к полистиролу или его сополимерам N,N'-ди-β-нафтил-л-фенилендиамин (I) в кол-ве 0,01—10% (лучше 0,1—1%) от веса полимеров. Материал может также содержать пластификаторы, наполнители и красители. Напр., полистирол и 0,1% I растворяют в бензоле, выпаривают р-ритель в тонком слое, измельчают и прессуют образцы. Мол. вес образцов толщиной 0,7—0,9 мм, содержащих 0,1% I, изменяется после 500 час. испытаний на везерометре от  $63,3 \cdot 10^3$  до  $49,0 \cdot 10^3$ , а после выдержки в течение 1 часа при  $175^\circ$  от  $63,3 \cdot 10^3$  до  $66,0 \cdot 10^3$  (образцы толщиной 0,5 мм). Нестабилизованный полимер изменяет мол. вес при тех же испытаниях соответственно от  $55,3 \cdot 10^3$  до  $40,2 \cdot 10^3$  и от  $55,3 \cdot 10^3$  до  $36,3 \cdot 10^3$ .

Т. Карина  
62895 П. Термостабильная композиция из поливинилхлорида. Липке, Монтгомери (Heat-stabilized polyvinyl chloride composition. Lipke Paul H., Jr., Montgomery Robert S.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2752319, 26.06.56

Термостабильная композиция содержит поливинилхлорид, сложные эфиры моно- и дикарбоновых к-т и моно-, ди- или триалкиленгликолей (и их простых молекул), имеющих в алкиленовой группе 2—3 атома С (напр., диэтилен- или дипропиленгликольдибензоат), 0,1—10% (или 0,3—3%) от веса эфира триарилфосфита, не содержащего сильно основных групп (напр., трифенилфосфит), и термостабилизатор — основной силикат Pb, двусосновный фосфористокислый Pb, двусосновный фосфат Pb,  $PbCO_3$  или стеарат Pb. Напр., смесь (в ч.) 51,25 поливинилхлорида, 45 диэтиленгликольдибензоата, 3 силиката Pb, 0,75 основного стеарата Pb и 0,18 трифенилфосфата перемешивают 10 мин. при  $171^\circ$  и формуют в виде листа. После нагревания в течение 2 час. при  $166^\circ$  образец приобретает слабое желтое окрашивание.

Ю. Васильев  
62896 П. Полисульфоны, стабилизированные продуктами реакции сероводорода и винилциклогексена, и изделия из них. Фаннинг, Дис (Polysulfone stabilized with hydrogen sulfide — vinylcyclohexene reaction product and stabilized polysulfone product. Fanning Robert J., Dees Asa Clarence) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2750352, 12.06.56

Для повышения термостабильности полисульфоновых смол (I), полученных из ненасыщ. органич. соединений и  $SO_2$  (напр., сополимера 1-бутена и  $SO_2$ ),

в них вводят в качестве стабилизаторов продукты р-ции 4-винил-1-циклогексена и  $H_2S$  в кол-ве 0,5—15% от веса I. Указанные стабилизаторы представляют собой жидкости с т. кип.  $92—177^\circ/10$  мм, содержащие винилциклогексантиол или смолы. Для получения смолообразных и жидких стабилизаторов р-цию 4-винил-1-циклогексана с  $H_2S$  проводят в присутствии кислого катализатора, напр. водн.  $BF_3$  или активных глин. Исходные компоненты и катализатор смешивают при  $10—40^\circ$ ; процесс длится до 2 часов при непрерывном повышении т-ры до  $121—149^\circ$ . Охлажденный продукт р-ции обрабатывают смесью диэтилового эфира и воды. Р-р продукта в диэтиловом эфире промывают водой для удаления катализатора и затем перегоняют под вакуумом. Кубовый остаток после отгонки летучих до  $273^\circ/10$  мм содержит ~4,2% S и используется в качестве стабилизатора. Последний смешивают с I в зависимости от их физ. состояния в сухом мелкоизмельченном виде, в виде р-ров или дисперсий с последующей сушкой. Пример. I получают полимеризацией в водн. дисперсии смеси (в вес. ч.): 46,7 1-бутена и 88,3  $SO_2$  в 220 воды в присутствии 0,5  $NH_4NO_3$  и 1 лаурилсульфата Na в качестве диспергатора. Полимеризация протекает при  $30,5^\circ$  и давл.  $4,55 \text{ кг/см}^2$  в течение 8,5 часа. Эмульсию осаждают добавлением 3 л 20%-ного р-ра NaCl при нагревании до  $55^\circ$ . После промывки водой I сушат в течение 48 час. при  $65^\circ$ . Для получения стабилизатора 2,52 кг смеси 4-винил-1-циклогексена и  $H_2S$  (мол. отношение соответственно 1:2) вводят со скоростью 837 мл/час в 1,27 кг водн.  $BF_3$ . Р-цию и выделение продукта производят описанным выше способом. Полученный стабилизатор в виде р-ра в бензоле смешивают с измельченной I из расчета 2% стабилизатора от веса I. Смесь перемешивают в течение 45 мин. при  $40—50^\circ$  и сушат при этой же т-ре в течение 16 час. Потери в весе стабилизированной I при  $190^\circ$  в течение 0,5, 1 и 3 час. составляют соответственно 6,7, 10,3 и 19,1%, тогда как нестабилизированной соответственно 19,6, 27,2 и 40,2%.

А. Петрашко  
62897 П. Формование листового термопластичного материала. Боталло (Procédé et dispositif pour l'emboutissage de matières thermoplastiques en feuilles et produits industriels qui en résultent. Botallo Francesco). Франц. пат. 1122016, 30.08.56

Достаточно толстые листы из термопластичного материала формуют путем прижатия нагретого листа к форме или модели под действием вакуума, возникающего в результате отсоса воздуха из полости между листом и формой, и одновременного или последующего дополнительного пневматич. прижима с противоположной стороны листа. Устройство для непрерывного формования состоит из электроподогревателя, над которым проходит разматываемый из рулона термопластичный материал, и формы из двух половин, каждая из которых имеет подводки вакуума и сжатого воздуха.

Ю. Васильев  
62898 П. Изделия на основе армированных пластиков. Томсон (Reinforced plastic articles. Thompson Henry C.) [L-O-F Glass Fibers Co.]. Пат. США 2746896, 22.05.56

Армированные пластики, обладающие прозрачностью, обеспечивающей пропускание  $\geq 75\%$  падающего света, используемые в качестве строительного или декоративного материала, получают на основе полиэфирных смол, содержащих 2—30% алкилакрилатов или алкилметакрилатов (напр., метилметакрилата) и стекловолоконного наполнителя (в виде волокна, матов и др.). Стекловолоконное волокно предварительно обрабатывают соединениями хрома, обеспечивающими лучшее сцепление его со связующим. В качестве катализатора применяют перекиси (напр., перекись бензон-

ла, метилэтилкетона и др.). Отверждение пластика протекает при 20—170° и давл.  $\leq 17,6$  кг/см<sup>2</sup>.

А. Петрашко

**62899 П.** Слоистый материал из бумаги и пластмассы (Procédé de fabrication d'articles de papeterie dans lequel entre l'emploi de matière plastique) [Manufacture Alsacienne d'Enveloppes Vuillard]. Франц. пат. 1118106, 31.05.56

Упаковочный материал, применяемый, напр., для изготовления конвертов, делают из двух прочно соединенных листов бумаги и пластмассы, напр. полиэтилена. Последний может помещаться также между двумя листами бумаги. На бумажной стороне могут наноситься различные надписи и этикетки. Конверт заклеивается свариванием краев материала, напр., нагретым утюгом.

Ю. Васильев

**62900 П.** Производство слоистого материала. Никерсон (Manufacture of laminated material. Nickerson Franklin G., Jr) [American Sisalkraft Corp.]. Пат. США 2736679, 28.02.56

Волокнистую основу покрывают при 80—100° эмульсией 40—65%-ного натурального или синтетич. латекса в органич. термопластич. пластифицирующей смоле, совмещающейся с каучуком, и удаляют воду, введенную с эмульсией, в таких условиях, при которых вязкость эмульсии ниже вязкости окончательной композиции. В качестве СК используют сополимер бутадиена и стирола, а в качестве пластифицирующей смолы — кумаронинденговую смолу, другие нефтяные или каменноугольные смолы или продукты переработки канифоли. В эмульсии содержится 1 ч. эластомера (в пересчете на 100%-ный) на 6—10 ч. смолы. Напр., нефтяную смолу, имеющую т. размягч. 32,4° (по кольцу и шару),  $d_4^{20}$  1,051, вязкость 95,8 сст при 100°, мол. в. 349 и содержащую 95% фракции, перегоняющейся в интервале т-р 187—301°/1 мм, нагревают до 150° и вводят при перемешивании в латекс так, чтобы конечная т-ра эмульсии составляла 80—100°. Эмульсию далее наносят на бумагу, ткань и т. п. материалы обычными способами. Композиции подобного состава достаточно термо- и морозостойки и не имеют склонности к миграции.

С. Басс

**62901 П.** Многослойные панели. Пейс (Laminated panels. Pace Henry A.) [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2744042, 1.05.56

Материал состоит из оклеенных обшивкой сот, ячейки которых заполнены вспененной смолой. Для изготовления сот и облицовочного материала используют пропитанную бумагу или стеклоткань, алюминий и т. п. Применяемое связующее представляет собой смесь алкидной смолы с кислотным числом 35—45 и изоцианата в качестве вспенивающего агента (24-толулен-, гексаметилен-, дифенилметандиизоцианаты и др.). Алкидные смолы получают конденсацией многоатомных спиртов (этилен-, триэтилен-, пропилен-, дипропилен-, гексаметиленгликоля) с многоосновными к-тами (фталевой, янтарной, адипиновой, себацовой, малеиновой, фумаровой или цитраконовой). Примерный состав применяемой смолы (в г): смеси ненасыщ. алкидной смолы и стирола (1:2) 60, 2,4-толулендиизоцианата 9, перекиси бензоила 2, воды 1, лаурилсульфоната Na 0,2. На лист облицовочного материала наносят слой смолы и устанавливают соты перпендикулярно к облицовке. Смола при этом заполняет ячейки на 20% их объема. Сверху накладывают второй облицовочный лист и сборку нагревают между ограничивающими пластинами до 65—135°; при этой т-ре смола вспенивается и заполняет весь объем ячеек, связывая все конструктивные элементы панели.

А. Петрашко

**62902 П.** Способ и приспособление для покрытия бумаги или тканей смолами, наносимыми в распла-

ленном состоянии. Гильбо (Nouveaux procédés de dispositifs de couchage sur papiers ou tissus de résines synthétiques, appliquées à l'état fondu. Guibaud Marius). Франц. пат. 1112801, 19.03.56

Бумагу или ткань покрывают с одной стороны склеивающим р-ром (напр., р-ром полиизобутилена) и затем накладывают на каландрах пленку из полимера, имеющего сродство со склеивающим в-вом. По другому варианту на основу наносят готовую смесь полимера и совместимых с ним близких по составу продуктов с более низкой т-рой плавления и меньшей вязкостью, улучшающих способность к приклеиванию и сообщающих также другие положительные свойства. Напр., смесь с т. пл.  $\sim 130^\circ$  содержит (в %): полиэтилена 65, полистирола 5, полиизобутилена 5, микрокристаллич. парафина или воска 25. Композицию наносят с помощью системы трех горячих валков и каландрируют на холодных валах. Для приготовления композиции используют смесители обычных типов. Нанесение композиции на нижний питающий валок производят выдавливанием через щелевидный мунштук.

Ю. Васильев

**62903 П.** Армирование для пластических масс (Support et armature pour matière plastique) [Cie des Intérêts Textiles]. Франц. пат. 1119272, 18.06.56

В качестве армировки для пластмасс (напр., поливинилхлорида, целлюлозных производных и каучука) применяют тюль из природного, синтетич. или стеклянного волокна. Нанесение пластика на тюль можно производить каландрированием или иным способом.

Ю. Васильев

**62904 П.** Изготовление декоративных материалов из термопластичных полимеров. Жейер (Procédé de fabrication d'objets matelassés en matière thermoplastique. Jehier André). Франц. пат. 1113975, 6.04.56

Покрывала для кроватей с рисунком или набивкой и подобные изделия изготавливают из двух листов термопластичного полимера, между которыми помещают полотно из волокнистого материала, имеющего приблизительно ту же т-ру плавления, что и наружные слои. По крайней мере один из внешних листов приваривают по краям к волокнистому материалу и затем все вместе сваривают пересекающимися линиями или точками для получения определенного рисунка. Для обеспечения контакта при сварке наружных листов в волокнистом материале заранее делают отверстия. У краев покрывала, под прямым углом к нему идет опущенная вниз широкая полоса, к которой приварена такой же ширины оборка.

Ю. Васильев

**62905 П.** Пенопласт из поливинилхлорида, бутадиена, акрилонитрильного каучука и пластификатора. Пули (Foam from a vinyl chloride polymer, butadiene-acrylonitrile rubber and a plasticizer. Pooley Robert W.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2757147, 31.07.56

Пенопласт, имеющий повышенные амортизационные свойства, состоит из смеси виниловой смолы (I), сополимера бутадиена с акрилонитрилом (сополимер II) и высококипящего жидкого пластификатора (III). В качестве I применяют поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида с винилацетатом (95:5), диэтилмалеинатом, диэтилфумаратом и винилиденхлоридом. II содержит 15—40% (лучше 35%) связанного акрилонитрила и 65% бутадиена. В качестве III применяют простые или сложные эфиры, кетоны, напр. диоктилсебацат, диоктилфталат или их смеси или высшие масла, содержащие эпоксигруппы. Примерный состав композиции (в %): смолы 42—66 (лучше 50), каучука 20—38 (лучше 35), пластификатора 14—20 (лучше 15). Пенопласт имеет уд. в.  $\leq 0,16$  г/см<sup>3</sup> и сопротивление при 25%-ном сжатии 0,28—0,7 кг/см<sup>2</sup>. Примерная рецептура композиции (в вес. ч): сополи-



мор винилхлорида и винилацетата (95:5) 58,3; каучук, содержащий 35% акрилонитрила и 65% бутадиена, 41,7; диоктилфталат 16,4; динитрозоэпентаметилен-тетрамин (40%-ная активность) 18; кумаронинденовая смола 5; 2,5-ди-*трет*-бутил-*м*-крезол 5; силикат Са 5; ZnO 3; стеарат Са 6; стеариновая к-та 1; салициловая к-та 1; бензотиазилдисульфид 0,5; сера 2; моно- и дигептилированные дифениламины 1. Для получения композиции отдельно готовят однородную смесь каучука с моно- и дигептилированными дифениламинами и смесь остальных компонентов. Все тщательно перемешивают при 82°, гомог. массу раскатывают в листы на каландрах, прессуют под давлением при 150° в течение 20 мин., охлаждают под давлением и нагревают в течение 30 мин. при 170° для вспенивания, в процессе которого объем листов увеличивается на ~1000%. Материал применяют в качестве амортизационной обивки в автомобилях, самолетах, судах, для обивки контейнеров с приборами и для бытовых целей.

Т. Карина

**62906 П. Фенолформальдегидная смола, содержащая N-*n*-толуолсульфонил-*l*-тирозин.** Баннет (Phenol-formaldehyde polymer of N-*p*-toluenesulfonyl-*l*-tyrosine. Bunnett. Joseph F.) [The United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2750347, 12.06.56

Смесь N-*n*-толуолсульфонил-*l*-тирозина, фенола, формалина, лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кипятят при 125–138° до образования липкого белого полимера с последующим нагреванием при 132–140° для удаления остатков воды. Пример. Смесь (в г) 33,79 N-*n*-толуолсульфонил-*l*-тирозина с  $[\alpha]_D^{20} -8,9^\circ$ , 5,63 фенола, 28,4 формалина (0,256 моля  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 43,1 лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 3 мл 6 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  перемешивают в течение 34 мин. при 125–138° (в масляной бане). Полученный полимер отделяют от водн. слоя и нагревают 42 мин. при 132–140° для удаления воды. Полимер обладает оптич. активностью и может быть использован подобно ионообменным смолам.

А. Петрашко

**62907 П. Жидкий клей для прививок и других применений в садовом хозяйстве.** Корню (Colle à greffer liquide ayant d'autres emplois horticoles. Cornu Charles-Émile). Франц. пат. 1112901, 20.03.56

В качестве клея для прививки и для защиты поврежденных растений применяют синтетич. смолы, напр. тиопласты, эмульгированные в воде и разбавленные колл. р-ром метилцеллюлозы. Такая эмульсия легко смешивается с водой и наносится кистью. Клей является хорошей защитой от мороза.

Ю. Васильев

**62908 П. Сложный многослойный теплоизолирующий материал** (Produit composite formé d'un assemblage de feuilles pour l'isolement de la chaleur et procédé pour sa fabrication) [Aktiebolaget Isoflex]. Франц. пат. 1117814, 28.05.56

Сложный теплоизолирующий материал состоит из чередующихся металлич. листов (напр., полированный Al) толщиной 0,01 мм и гофрированного неметаллич. материала толщиной 0,02–0,06 мм с гофром V-образного сечения, напр., из полистирола или поливинило-вых смол. Кол-во металлич. листов и гофрированных слоев может быть любым. Направление складок соседних гофрированных листов составляет 90°. При изготовлении материала вершины ребер гофрированного листа покрывают склеивающим или растворяющим в-вом, накладывают под давлением металлич. лист и высушивают. Дана схема механизма для непрерывного склеивания металлич. и гофрированного листов.

Ю. Васильев

**62909 П. Аппарат для обработки изделий из полиэтилена.** Крейдл (Apparatus for treating polyethylene bodies. Kreidl Werner H.) [Traver Investments, Inc.]. Пат. США 2746084, 22.05.56

Полиэтиленовая пленка с отдающего вала проходит по охлаждаемому барабану, перед которым вдоль по образующей расположена многоструйная горелка, пламя которой омывает проходящую пленку. Горелка вращается вокруг оси в направлении, противоположном вращению барабана. Скорость подачи пленки и вращения горелки регулируются сельсинными устройствами так, что поверхность пленки омывается пламенем полностью, с небольшими зонами перекрытия. Далее пленка проходит через печатающее устройство и сматывается на приемный вал. Аналогично с помощью неподвижной кольцевой горелки обрабатывают перемещающиеся вертикально цилиндрич. изделия (бутылки) из полиэтилена. Приведены схематич. чертежи устройства.

С. Басс

См. также раздел *Химия высокомолекулярных веществ и рефераты*: Общие вопросы 62911, 62941. Сырье 61854, 61878, 61884, 61920. Полимеризационные смолы: растворимость газов в поливинилацетате 60200; обработка 63046, 63050; применение 60742. Конденсационные смолы: получение 62968. Стабилизаторы 61928. Растворители 61869, 61897. Огнезащитные средства 61851. Пластификаторы 61851, 61897. Стеклопластики: сырье 61726. Слоистые пластики 63001. Камышевые плиты 63134. Ионообменные смолы: применение 60591, 60613, 60707. Клеи 61936. Нанесение многоцветных покрытий на пленки 62977. Нанесение печатных изображений на пленки 62977. Техника безопасности и медицинский контроль при произ-ве изделий из полиуретанового пенопласта 61428

## ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор М. Ф. Сорокин

**62910. Значение статистического метода для лакокрасочника.** Уагнер («Statistics» and the coatings chemist. Wagner Herman B.), Organ. Finishing, 1958, 18, № 4, 8–12 (англ.)

Статистический метод имеет важное значение на последних стадиях исследования или в тех случаях, когда является затруднительным теоретич. объяснение явлений.

М. Ваньян

**62911. Успехи Японии в области производства лакокрасочных материалов из синтетических смол.** Иида. Киндзоку хэмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 5, 133–136 (японск.)

Краткий историч. обзор и перспектива дальнейшего развития лакокрасочной пром-сти в Японии. Полимеризационные смолы начали исследовать после второй мировой войны, их производят в кол-ве 10 000 т в год. Трудность развития синтетич. смол — отсутствие сырья и общее экономич. затруднение в стране. В 1956 г. выпуск лакокрасочных материалов на основе синтетич. смол составил (в тыс. т.) 25,5, в 1957 г. — 28,37. Ожидается в 1958 г. — 31,14, в 1959 г. — 33,7, в 1960 г. — 36,2.

Кан Нам-гын

**62912. Значение нефтехимикатов в лакокрасочной промышленности.** Шервуд (The role of petrochemicals in surface coatings. Sherwood Peter W.), World Petrol, 1957, 28, № 2, 54–55, 66 (англ.)

Кратко освещаются вопросы применения основных продуктов нефтехим. синтеза в лакокрасочной пром-сти, которая потребляет их на сумму 700 млн. долларов.

В. Щекин

**62913. Рост лакокрасочной промышленности в Колумбии.** Мерфи (Growth of the paint industry in Colombia. Murphy James L.), Organ. Finishing, 1957, 18, № 2, 13–14 (англ.)

Собственная лакокрасочная пром-сть покрывает

78% потребности Колумбии. Произ-во лаков, красок, эмалей, пигментов возрастает в связи с ростом ряда отраслей пром-сти, а также с ростом строительства.

В. Мискиянци

**62914. Современные лакокрасочные материалы на основе синтетических смол.** Иноуэ (Inoue Yukihiko), Kaga to kōgō, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 6, 264—271 (японск.)

Общий популярный обзор современных лакокрасочных материалов на основе синтетич. смол (глифталевых, стирольоалкидных, эпоксиоалкидных, мочевиновых и ненасыщ. полиэфирных), их сравнительная характеристика и преимущество перед масляными красками, а также область их применения.

Кан Нам-гын

**62915. Покрытия из виниловых смол.** Колсбет (Revestimiento de vinilo. Calsibet R. A.), Ingeniería e ind., 1957, 25, № 281, 86—90 (исп.)

**62916. Спиртовой лак на основе карбинольной смолы MBMA-10.** Дмитриев П. И., Полигр. произ-во, 1957, № 6, 28—29

Испытания карбинольного лака MBMA-10 в лабор. и производственных условиях показали, что он пригоден для лакировки многокрасочной продукции, отмечанной спиртопрочными красками. Высоковязкая карбинольная смола MBMA-10 синтезируется путем лаковой сополимеризации карбинола (6,7%) с метилметакрилатом (30%) и бутилметакрилатом (30%), в присутствии перекиси бензоила (1,5% от веса смеси мономеров) и 33,3% этилцеллозольва от общего кол-ва смеси. Для приготовления спиртового лака продукты р-ции разбавляются этиловым спиртом с добавлением дибутилфталата для пластификации. М. Панфилов

**62917. Прозрачные краски для мебели промышленности.** Детлинг (Transparente Farben in der Möbelindustrie. Dettling Hubert), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, 25, № 10, 285—286 (нем.)

Прозрачные краски, применяемые в мебельной пром-сти, содержат растворимые органич. красители, которые, большей частью с добавлением лака, наносят на дерево и затем покрывают бесцветным лаковым материалом; прозрачный лакокрасочный слой не затеняет природную структуру дерева, которая остается видимой, но окрашенной в соответствующий цвет. При помощи прозрачных красок можно имитировать ценные породы дерева. Наносить эти краски рекомендуется способом распыления для обеспечения точной дозировки их кол-ва и получения правильного красочного тона. Время истечения применяемых вместо протравы одноцветных слоев по 4-мм воронке Форда обычно составляет 22—26 сек. Б. Шемякин

**62918. Применение латексов в глянцевых красках.** Гордон (The use of latices in gloss paints. Gordon Philip), West. Paint Rev., 1957, 43, № 11, A19—A20, A22, A24, A30; Amer. Paint J., 1957, 42, № 2, 78, 80, 82, 86, 88—89 (англ.)

Разработаны новые латексные краски (I) для глянцевых покрытий на поливинилацетатной смоле, отличающиеся тем, что вместо применяемых обычно для повышения т-ры размягчения пленки краски смол (малеиновых, шеллачных и др.) используется крахмал (K), который является одновременно и стабилизирующим коллоидом. I характеризуются высоким содержанием K (50 г на 1 л). Снижение водорастворимости K достигается введением в I гликоксила. Стойкость к действию бактерий обеспечивается добавлением в I небольшого кол-ва растворимого в воде грустного препарата. Приведена методика изготовления I. I отличается стабильностью, хорошим розливом, адгезией к полированным поверхностям, масляным и алкидным эмалевым покрытиям, отсутствием пузыреобразования в красочном слое, полным высыханием. По-

крытия на основе I негорючи, щелочестойки, не имеют запаха, легко очищаются, атмосферо- и абразивостойки. Применяются I для внутренней и наружной отделки зданий, для покрытий полов (бетонных и др.). Нерастворимые покрытия с повышенной т-рой размягчения получают вводя в I небольшие кол-ва сшивающих добавок (этиленгликольдиметакрилат, тетраэтиленгликольдиметакрилат) или облучая покрытие  $\gamma$ -лучами (используя  $CO^{60}$ ), или УФ-светом с  $\lambda 200$ —300 м $\mu$ . Отмечается, что разработаны новые бутадиенстирольные латексные глянцевые краски для покрытий горячей сушки, состав которых не указан. М. Баркова

**62919. Рост потребления воднодисперсных красок для защитных покрытий.** Клоз (Increased use of water dispersed colors in protective finishes. Close J. W.), Amer. Paint J., 1957, 42, № 8A, 20 (англ.)

**62920. Стандартные методы испытаний Национального исследовательского института печатных красок для идентификации пигментов.** Мур (NPIRI standard test methods for pigment identification. Moore Carolyn E.), Amer. Ink Maker, 1957, 35, № 5, 50—52, 55 (англ.)

Перечислены качеств. хим. методы (цветные р-ции, эффект флуоресценции, экстракция, действие н-г, щелочей и пр.) идентификации пигментов — хроматов, ряда органич. пигментов, берлинской лазури, синеофталоцианина и ультрамарина, сульфидных пигментов, красного Cd, двуокиси Ti. Б. Брейтман

**62921. Оптическое влияние пигментной  $TiO_2$  на промышленные покрытия.** Кастор, Мелсхеймер (Optical effects of  $TiO_2$  upon industrial finishes. Castor W. S., Melsheimer L. A.), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 10, 29—36, 108 (англ.)

Обзор данных об оптич. свойствах рутильной и анатазной  $TiO_2$ , на основе которых можно определять связанные с ними важные свойства (укрывистость, блеск и др.) пигментированных пленок. Библ. 25 назв. Б. Шемякин

**62922. Берлинская лазурь и ее техническое применение.** Грацфельд (Berlinerblau und seine technische Verwendung. Gratzfeld E.), Skand. tidskr. färg och lack, 1957, 3, № 4, 85—108 (нем.)

Описаны история развития технологии произ-ва берлинской лазури, ее торговые сорта и их отличительные особенности, влияние дисперсности и формы частиц (приведены микрофотоснимки) на физ. хим. и оптич. свойства берлинской лазури. Приведены методы испытания и рассмотрены проблемы применения (светопрочность композиций с другими пигментами, появление бронзового глянца в пленке, изменение вязкости красок, хлопьеобразование и седиментация). Н. Гарденин

**62923. Исследование светящихся красок, содержащих Sr в качестве источника радиоактивной энергии.** Никки, Сираи, Сейсан кэнкю, 1956, 8, № 4, 105 (японск.)

До сих пор в светящихся красках для циферблатов, ночных указателей и приборов использовали в качестве люминофоров (I)  $ZnS/Cu$  или  $CdS/Zn/Cu$ . К этим в-вам добавляли источник излучения энергии (главным образом, источник  $\alpha$ -излучения) — Ra,  $MnTh$ ,  $RaTh$ . Смешивая указанные смеси со связующим в-вом, получали светящиеся краски. Однако под действием  $\alpha$ -излучения светящийся кристалл разрушался, сила свечения убывала, поэтому применять такие краски было нецелесообразно. В данное время нашли возможным применить источник  $\beta$ -излучения. Для получения светящихся красок использовали  $Sr^{90}$  в виде соли уксусной к-ты. Сначала проводили эксперимент, используя р-р с конц-ией 0,5 мкюри/см $^3$ , конечные испытания проводили с р-ром с конц-ией 0,2 мкюри/см $^3$ . В фарфоровый тигель помещали I, при-



ливали водн. р-р, содержащий  $\text{Sr}^{90}$  так, что на 1 г I приходилось  $\text{Sr}^{90}$  0,5—4 мкюри. После выпаривания на водяной бане I сушили 15 мин. при  $110^\circ$ . Затем высушенное в-во переносили в эбонитовый сосуд, герметически закрывали стеклом и исследовали излучение спец. прибором. Оказалось, что  $\text{Sr}^{90}$  может полностью заменить Ra. В качестве I брали  $\text{ZnS/Cu}$ . Разрушение I было незначительно, так как  $\gamma$ -излучение отсутствовало.

Кан Нам-гын

**62924. Нитроцеллюлозные эмали в виде сухих вальцованных паст.** Ксёнжкевич (Emalie nitrocelulozowe w formie suchych platków. Książkiewicz S.), Przem. chem., 1957, 13, № 7, 419—420 (польск.) Описаны технология получения, свойства и состав сухих вальцованных паст для нитроцеллюлозных эмалей и их основные технико-экономич. показатели.

Я. Штейнберг

**62925. Контроль грибковой и бактериальной активности на виниловых эмульсионных покрытиях.** Голдберг, Джеффрис (Vinyl emulsion paints. Control of fungal and bacterial activity. Goldberg A. A., Jefferies H. S.), Paint Manufact., 1957, 27, № 12, 436—439 (англ.)

Проведены опыты и сравнительные испытания противогрибковой и противобактериальной активности ртутьфенильных (I) и трибутилоловянных (II) соединений в красках. Первые полностью подавляли развитие микроорганизмов при конц-ии  $\geq 1$  ч. I в разбавлении  $1,25 \cdot 10^6$ , вторые, в виде трибутилгидроокиси олова — при конц-ии  $\geq 1$  ч. II в разбавлении 640 000. Ртутьфенил-8-оксифинолинат имел более высокую диффузионную способность, чем гидроокись трибутилолова.

Б. Шемякин

**62926. Лакокрасочные материалы с большим содержанием металлического цинка.** Токунага (Tokunaga Atsushi), Киндзоку, Metals, 1956, 26, № 11, 832—834 (японск.)

Принцип действия таких красок состоит в анодной защите, возникающей при непосредственном контакте частиц металлич. цинка, находящихся в пленке в достаточном кол-ве и железной поверхностью изделия. Состав лакокрасочного материала, содержащего металлич. цинк, может быть следующий (в %): полистирол 15, арохлор (хлорированный дифенил) 5, цинковая пыль 500, ксилол 80. Увеличение содержания цинковой пыли в краске уменьшает ее электрич. сопротивление и усиливает антикоррозионные свойства, но одновременно уменьшается адгезия. Оптимальное содержание цинковой пыли в краске 96—93%. Лакокрасочные материалы, содержащие металлич. цинк, наносят путем окунания, распыления, кистью и другими способами. При нанесении необходимо часто перемешивать краску.

Кан Нам-гын

**62927. Комбинированный метод грунтовок и пассивации поверхности изделий из черных и цветных металлов под окраску.** Дюваль (La protection des métaux par les complexes butyral polyvinyle, acide phosphorique et dérivés du chrome. Duval P.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 6, 189—193 (франц.) Разработанный способ подготовки металла под окраску для морских судов, заключается в нанесении на металлич. поверхность химически-активных грунтовок из поливинилбутиралей,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и соединений Sr. К преимуществам этого способа относятся доступность длительного перерыва между подготовкой к окраске и самой окраской, прочное сцепление лакокрасочного покрытия с основой, простота нанесения как на сухие, так и на влажные поверхности, быстрая сушка на воздухе (15—30 мин.), пригодность при покрытиях сплавов Fe, Al, Cu, Mg, Zn и черной жести, придание покрытию особо высокой водостойкости.

Приведены различные составы, применяемые при этом способе.

А. Шрейдер

**62928. Структурные изменения при термической обработке льняного масла.** Ледвох, Вюлленвебер (Strukturänderungen beim Erhitzen von Leinöl. Ledwoch K. D., Wüllenweber K. H.), Fette Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 7, 516—518 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Поведение льняных масел в процессе их термич. обработки и свойства получаемых олиф находятся в зависимости от соотношения *цис*- и *транс*-изомеров в этих маслах. В связи с этим в данной работе было исследовано изменение в соотношении *цис*- и *транс*-изомеров при термич. (в интервале  $200$ — $300^\circ$ ) обработке льняного масла. Опыты производились нагреванием льняного масла в атмосфере  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{SO}_2$ . Содержание *цис*- и *транс*-изомеров в отобранных пробах определяли спектроскопически в ИК-области. Опыты показали, что содержание *транс*-изомеров в термически обработанных маслах зависит от режима обработки. В частности, содержание *транс*-изомеров бывает значительно выше, когда термич. обработку ведут в атмосфере  $\text{SO}_2$ . Исследование скорости высыхания пленок олиф, полученных в разных условиях термич. обработки льняного масла, показало, что при преобладании *транс*-изомеров имеет место более быстрая полимеризация и меньшая скорость высыхания пленки, нежели в случае преобладания *цис*-изомеров.

Г. Фрид

**62929. Обработка высыхающих масел. I. Реакция 2,6-диметил-*н*-крезола с ненасыщенными жирными кислотами и некоторые свойства получаемого продукта.** Мисоноу, Кувата, Огата (Misonou Akira, Kuwata Tsutomu, Ogata Ikuei), Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc., 1956, 5, № 5, 15—21 (японск.)

В высыхающие растительные масла (М) добавляли 2,6-диметил-*н*-крезол (I) и нагревали смесь до  $120^\circ$ ; при этой т-ре происходило растворение I. Если к М добавляли смолу (с т. пл.  $> 120^\circ$ ), полученную конденсацией I, то происходило ее полное растворение в масле. Если добавляли к М смолу, содержащую некоторое кол-во I, то при нагревании выпадал смолообразный осадок. С увеличением кол-ва добавок переработанного I полнота р-ции взаимодействия с маслом падает. При исследовании установлено, что при введении 8% I в некоторые рыбьи жиры получалось высыхающее масло, превосходящее по своим свойствам льняное.

Кан Нам-гын

**62930. Катализ сиккативами.** Морли-Смит (Metal-drier catalysis. Morley-Smith C. T.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 12, 1035—1047. Discuss., 1047—1050 (англ.)

Обзорная статья по механизму действия сиккативов, дополненная теоретич. и практич. соображениями автора. Библ. 10 назв.

М. Баркова

**62931. Нанесение лака на поверхность. Возможности автоматизации.** Мюллер (Oberflächenbehandlung durch Lackauftrag. Möglichkeiten der Automatisierung. Müller Gg.), Ind.-Anz., 1957, 79, № 94, 1475—1477 (нем.)

Кратко описаны способы лакировки металлич. поверхности — распыление пневматическое, распыление в электростатич. поле, окунание, обливание, покрытие в барабанах, покрытие на вальцах. Полученное покрытие сушат при  $100$ — $200^\circ$ . Сушилки могут нагреваться электричеством, газом или нефтью. Электрообогрев имеет ряд преимуществ: точную регулировку т-ры, легкость обслуживания. Тепло в установках передается либо конвекцией, либо ИК-излучением. Для плоских деталей целесообразнее применять ИК-излу-

чение, для деталей сложной формы — конвекционную сушку.

**И. Биксон**  
**62932. Оборудование для нанесения лакокрасочных покрытий путем окунания.** Парк, Досон (Constant speed dipping device. Park W. R. R., Dawson W. R.), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 7, 47, 107 (англ.)

Указанное лабораторное оборудование состоит из маленького синхронного моторчика, снабженного подым ступенчатым (для перемены скорости вытягивания) Al-шківом, и бачка для лакокрасочного материала. Покрываемые пластинки подвешиваются на тросик, наматывающийся на одну из ступеней шківa. Нанесение покрытия происходит при постоянной скорости, что обеспечивает равномерную толщину пленки по всей поверхности.

**М. Ваньян**  
**62933. Типы конвейеров, применяемых в окрасочных цехах.** До, Кинн (Conveying parts through paint finishing systems. Dawe Allen S., Kinn John A.), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 8, 16, 18—19 (англ.)

В настоящее время большинство окрасочных цехов требует применения поточных линий и ряда конвейеров различных типов. Приведены фото деталей конвейеров, применяемых в окрасочных установках, и пояснения к ним.

**Б. Шемякин**  
**62934. Найлоновые покрытия и оборудование для их нанесения.** Кавагути, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 24, № 9, 573—575 (японск.)

Покрытия из полиамидной смолы (найлона) наносят двумя способами: окунанием в псевдооживленный слой порошка смолы и огнем распылением. Первый способ заключается в том, что нагретое изделие опускают на определенное время в среду порошкообразной смолы, совершающей турбулентное движение в потоке воздуха, подаваемого снизу. Соприкасаясь с нагретым изделием, частицы смолы плавятся и образуют пленку на изделии. По второму способу применяют спец. пистолет для огневого распыления, к которому подведены три трубки — для подачи порошка смолы (из бачка), сжатого воздуха и горючего газа (кислород — ацетилен). В пламени газа частицы смолы плавятся и выбрасываются на покрываемую поверхность.

**Кан Нам-гын**  
**62935. Количество электричества, расходуемое при нанесении лакокрасочных покрытий электростатическим методом.** Сайто, Киндзюку хэмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 5, 142—147 (японск.)

Количество электричества, расходуемое при электростатич. распылении красок, равно силе тока, умноженной на время нанесения покрытия. Для безопасной работы необходимо поддерживать силу тока  $< 1$  ма.

**Кан Нам-гын**  
**62936. Взаимосвязь между лакировкой и деревянной подложкой.** Плат (Zusammenhänge zwischen Lackierung und Holzuntergrund. Plath Erich), Industrie — Lackier — Betrieb, 1957, 25, № 8, 221—226; Farbe und Lack, 1957, 63, № 7, 334—339 (нем.)

Обсуждаются вопросы дефектов лакировки мебели, причину которых трудно бывает установить вследствие различного влияния многих факторов — самой древесины, проклейки и лакокрасочного слоя. Проведены исследования для объяснения и возможного предотвращения возникновения таких дефектов; предложено применять микроскопич. метод исследования тонких окрашенных поперечных срезов лакируемых деревянных поверхностей. Приведены иллюстрации примеров из практики, характеризующие типичные недостатки.

**Б. Шемякин**  
**62937. Средства и типы окраски, применяемые в тропиках.** I. Общие сведения о процессах разрушения окраски. Штрюбер (Anstrichmittel und Anstriche

in den Tropen I: Allgemeines zur «Tropen-Krankheit von Anstrichen». Strüber K.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 10, 847—848 (нем.)

**62938. Существенные изменения в технологии мебельных покрытий.** Мак-Гаверн (The revolution in finishes is on. McGovern D.), Canad. Paint and Varnish, 1957, 31, № 8, 31—32, 48—50 (англ.)

Основным направлением в развитии и совершенствовании технологии мебельных покрытий явилось ускорение процессов произ-ва путем механизации и автоматизации, введение новых типов оборудования и новых лаковых покрытий. Описаны общие принципы отделки древесины и основные стадии технологич. процесса (продолжительность его сокращается с 3 суток до 8 час.).

**Б. Шемякин**  
**62939. Об окраске автомобилей.** Бекунт (How will future automobiles be painted? Beckwith Newell P.), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 7, 14, 16—18, 20, 53 (англ.)

Краткий обзор по применению различных типов материалов для автомобильных покрытий, лаковых разбавителей; изменение преобладающих цветов покрытий за период 1941—1955 гг.

**Б. Шемякин**  
**62940. Защита от коррозии красками, содержащими окись цинка.** Фулон (Korrosionsschutz mittels Farbenzinkoxyd. Foulon A.), Neue dtsh. Lackierer — Ztg, 1957, 8, № 5, 9 (нем.)

**62941. Применение каучука и пластика для промышленного покрытия металлических поверхностей.** Малкахи (The application of rubber and plastic to the metal finishing industry. Mulcahy E. W.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, 33, 16—20 (англ.)

Описано применение материалов из каучуков и синтетич. смол для внутренней облицовки резервуаров, трубопроводов, насосов и т. п. Широкое применение для этих целей и несомненное преимущество перед всеми другими материалами имеют химически- и термостойкие каучуковые материалы в виде мягких или твердых сортов. Для тех же целей большое применение имеют получаемые на основе широкого развития техники сваривания, прессования и т. п. облицовки из синтетич. смол, поливинилхлорида и политена, обладающие кислотостойкими св-вами. Большинство вопросов, связанных с защитой оборудования, работающего в агрессивных средах, может быть разрешено при применении покрытий из этих неметаллич. материалов.

**Б. Шемякин**  
**62942. Комбинация краски и цинка для защиты железа и стали от коррозии.** Холс (Paint-zinc combination for corrosion protection of iron and steel. Halls E. E.), Electroplat. and Metal Finish., 1956, 9, № 6, 187 (англ.)

Исследовались защитные свойства красок (К) на основе синтетич. смол и целлюлозных лаков. Двухслойное покрытие включало грунт на основе окиси железа. На половину образцов из малоуглеродистой стали после дробеструйной обработки наносили Zn-покрытие толщиной  $\approx 75$  м. Вторая часть образцов была изготовлена из горячеоцинкованной жести, толщиной покрытия которой составляла  $\approx 25$  м. Часть образцов окрашивалась непосредственно, а часть предварительно фосфатировалась, после чего пассивировалась в р-ре  $\text{CrO}_3$ . Результаты коррозионных испытаний в промышленной атмосфере показали, что с течением времени происходит старение К. Наибольшей стойкостью обладали эмали горячей сушки. К, нанесенные на металлизационные покрытия, обладали большей стойкостью, чем в случае горячеоцинкованной жести. Фосфатирование приводило к повышению стойкости К. См. также РЖХим, 1955, 42068.

**Е. Заредкий**



62943. Краски и покрытия для осветительной арматуры. Иноуэ (Inoue Masayoshi) Сэмэй гаккай дзассэй, J. Illum. Engng Inst., 1956, 40, № 11, 112—114 (японск.)

Для отражательной части осветительной арматуры обычно используют белую эмаль на основе меламиновых смол, метакриловой, хлорвиниловой и эпоксидной смол. Наиболее часто употребляется меламиновая смола, которая отвечает следующим требованиям: легкая наносимость покрытия, антикоррозионность, удовлетворительная прочность покрытия и малое пожелтение. Для получения белой эмали используют различные белые пигменты, но главным образом  $\text{TiO}_2$ . Для исследования стойкости к пожелтению покрытия подвергают воздействию солнечных лучей и УФ-излучения. Эмали наносят распылением, распылением с подогревом, распылением в электростатич. поле, окунанием.

Кан Нам-гын  
62944. Процесс непрерывного нанесения лакокрасочного покрытия на металлическую ленту. Киндзюку хэмэн гидзюку гандзё памфурётто, 1957, № 41, 24—25 (японск.)

Установка для автоматич. непрерывного нанесения лакокрасочного покрытия на тонкие алюминиевые, цинковые, стальные и другие металлич. ленты состоит из катушки (с намотанной металлич. лентой), аккумулятора (для подогрева ленты и питания моторчика), промывного устройства с 5-ю камерами, причем в каждой камере имеется различный р-р (в 1-й 62%-ный р-р к-ты, во 2-й чистая вода, в 3-й 48%-ный р-р фосфорной к-ты, в 4-й промывной р-р, в 5-й 48%-ная хромовая смесь; эти р-ры подаются на ленту с обеих сторон под давл.  $11,34 \text{ кг/см}^2$ ), сушильного устройства, устройства для охлаждения до обычной т-ры, устройства для покрытия сушильного устройства, устройства для охлаждения, имеющего систему роликов с внутренним охлаждением водой и, наконец, системы вытяжных роликов, подающих покрытие ленту на намотку.

Кан Нам-гын  
62945. Современные виниловые краски для судов. Киккава (Kikkawa Teiji), Фунэно Кагаку, 1956, 9, № 8, 23—26 (японск.)

Для покрытия надвод. частей морских судов применяют краски на основе алкидных смол, но краски на основе хлорвиниловых смол превосходят их по долговечности. Было испытано поведение краски на основе полихлорвиниловой смолы на 14 кораблях, причем учитывалось место нанесения пленки — на подводн. части, на границе воздуха и воды, на надводн. части. Краска, нанесенная на границе морской воды и воздуха и на надводн. части, показала хорошие результаты. Преимущества покрытий на основе полихлорвиниловой смолы, наносимых на ватерлинии, — отсутствие обрастания без применения токсичных добавок (если обрастание и происходило, то в малой степени), антикоррозионность, большая механич. прочность (при ремонте не требуется снимать слой старой краски). Краска, нанесенная на подводн. часть корабля на антикоррозионное покрытие, не обрастала 1 год и не корродировала 2—3 года. Полихлорвиниловая смола не находит широкого применения на рыболовецких судах ввиду ее высокой стоимости. Покрытия на основе полихлорвиниловых смол обладают меньшей скоростью выпечивания и более длительным сроком службы по сравнению с масляными красками.

Кан Нам-гын  
62946. Окраска оцинкованных огнемв способом стальных конструкций. Эйнсберген (Die Anstrichmöglichkeiten feuerverzinkter Stahlbauten. Eijnsbergen J. F. H. van), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 5, 111—112 (нем.)

Существуют три способа цинкования стали: огне-

вой, шерардизация и электролитич. При последних двух способах образуются пористые слои металла толщиной 10—32  $\mu$ , которые нуждаются в обязательной дополнительной защите лакокрасочными покрытиями. Отмечается успешность применения фосфатирующего грунта (I), который при толщине слоя 5—13  $\mu$  обладает исключительно высокой адгезией к гладкой оцинкованной поверхности. Нанесение такого адгезионного грунта, напр. окунанием, с сушкой на воздухе в течение 20—30 мин., позволяет исключить ряд трудоемких операций: пескоструйную очистку, фосфатирование и промывку. Противопоказано нанесение непосредственно на I материалов на основе эфиров целлюлозы, пластифицированных, фенолформальдегидных смол, полиуретанов и силикатов. В последнее время разработаны новые смолы: внутренние пластифицированные аминные и полиметакрилатные, которые могут наноситься непосредственно на обезжиренную поверхность Zn без предварительного фосфатирования или применения I. Т-ра при горячей сушке покрытий по Zn не должна превышать  $180^\circ$  во избежание изменений в его структуре.

К. Беляева  
62947. Фосфатирующие составы, применяемые при окраске алюминия. Луфт (Fosfatanti impiegati quali sottofondi per la verniciatura dell'alluminio. Luft G.), Ind. vernice, 1957, 11, № 5, 111—116 (итал.)

Рецептуры фосфатирующих составов не указаны. См. РЖХим, 1958, 34480.

М. С.  
62948. Новое в конструкции автоматических форсуночных моющих машин для обезжиривания и фосфатирования изделий перед окраской. Вальтер (Neuerungen im Bau automatischer Spritzwaschmaschinen zum Entfetten und Phosphatieren von Metallteilen als Vorbehandlung zum Lackieren. Walther A.), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, 25, № 12, 339—342 (нем.)

Приведены фотоснимки, схемы и краткие описания современных автоматизированных конвейерных установок холодного и горячего фосфатирования.

Н. Гарденин  
62949. Некоторые замечания по поводу статьи Бона «К вопросу о распознавании фенольноальдегидных смол в живописи на полотнах». Верзеле (Enige opmerkingen naar aanleiding van het artikel: «Het opsporen van fenolaldehyde harsen in schilderijen» door W. F. Bon. Verzele M.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 42, 771 (гол.)

Предложенный Бонем метод распознавания фенольноальдегидных смол на микрообразцах  $\sim 1,5 \text{ мг}$  Верзеле считает ненадежным. См. РЖХим, 1958, 27132.

Л. Песин  
62950. Определение буре в очищенном шеллаке. Миллер, Туит, Саймон, Уайт (Borax-cut shellac. Miller W. K., Tweet O., Simon R. H., Whyte D. E.), Soap and Chem. specialties, 1956, 32, № 11, 147, 157 (англ.)

Описана методика колич. определения содержания буре (I) в шеллаке, очищ. с применением I и используемом для продуктов типа эмульсий. Методика основана на экстракции шеллака *n*-бутанолом с добавлением подкисленной воды, которая растворяет I и не смешивается с бутанолом. Кол-во I определяют титрованием 0,1 н. NaOH. Анализ образцов шеллака, содержащих известное кол-во буре, показал, что метод обладает достаточной точностью (расхождения  $\leq 0,04\%$ ). Библ. 4 назв.

М. Ваньян  
62951. Допуски при подборе цвета. Тиллерд (Tolerances in colour-matching. Tilleard D. L.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 11, 952—975 (англ.)

Проведены исследования о степени допуска в раз-

нице цвета при получении различных типов покрытий с целью установить критерий для руководства при применении цветозмерительного прибора. Измерения проводили на фотоэлектрич. спектрофотометре Бекмана. Анализ результатов показал, что точность при измерении очень светлого цвета составляет  $\sim 0,3$  ед. Брит. Стандарта. Для темных или сильноокрашенных цветов достигаемая точность измерения значительно меньше.

Б. Шемякин  
62952. Анализ красок и лаков. Хансон (The analysis of paints, lacquers and varnishes. Hanson N. W.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1958, 41, № 3, 203—257 (англ.)

62953. Некоторые антибактериальные средства защиты от бактерий, воздействующих на водноэмульсионные краски. Номура, Мисина (Nomura Tadao, Mishina Akira), Kogyo Kagaku Zasshi, Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec. 1956, 59, № 8, 927—928 (японск.)

Были проведены эксперименты для того, чтобы найти антибактериальные средства защиты от бактерий *Bacillus aerogenes*, воздействующей на водноэмульсионные краски. Испытывали связующее (I) следующего состава (в %): гуммиарабик 25, глицерин 2, вода 62, этиленгликоль 9, водоземлюлятор 2. I затем разбавляли водой вдвое, наливали в несколько пробирок по 10 см<sup>3</sup> в каждую и заливали в те же пробирки помещали в кол-ве 10% антибактериальное в-во после стерилизации, обычно в виде водн. р-ра в 50%-ном спирте. В пробирки вводили бактерии и вели наблюдение за появлением газа в течение 1 месяца при t-ре 38°; появление газа обуславливалось жизнедеятельностью бактерий. В результате самым эффективным антибактериологич. средством оказался формалин, сулема и в-во № 12555. Меньшей эффективностью отличались карболовая к-та, фенолфенол и др. Самое слабое действие оказывал пентахлорфенолят Na. Кан Нам-гын

62954. Об определении pH водных суспензий. Рейтер, Розенбаум (Über die Bestimmung des pH-Wertes wässriger Suspensionen. Reuther Hellmut, Rosenbaum Elfriede), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 5, 111—112 (нем.)

Предложено определять pH наполнителей и пигментов в 2%-ной суспензии потенциометром со стеклянным электродом.

Л. Песин  
62955. Остаточные сжимающие напряжения и вязко-эластические свойства двухслойных покрытий, на основе бензилцеллюлозы и фенольной смолы. Касахара, Иноуэ, Kogyo Kagaku Zasshi, J. Chem. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 9, 1183—1186 (японск.)

62956. Влияние температуры на вязкоэластические свойства пленок, приготовленных из меламина и алкидных смол. Сато, Иноуэ (Sato Kozo, Inoue Yukihiro), Kogyo Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 9, 1179—1183 (японск.)

Изучались вязкоэластич. свойства пленок из меламина и алкидных смол, а также влияние состава композиции на образование поперечных связей и точку перехода второго рода (T<sub>2</sub>). Было установлено, что увеличение содержания меламина (M) в пленке ведет к увеличению T<sub>2</sub>, коэф. эластичности (KЭ) при высокой t-ре. Максимум значения T<sub>2</sub> и KЭ отмечены при содержании M 40%. Когда объем пигмента превышал 15%, значение T<sub>2</sub> возрастало. Твердость пленки возрастала по мере увеличения содержания пигмента и наполнителя. Результаты исследований показаны на графиках.

В. Иоффе  
62957. По поводу статьи Навра, Шарма, Аггарвала «Использование радиоактивных изотопов при изучении проницаемости лакокрасочных пленок».

Ответ авторов. Де, Рао (Permeabilities of paint and varnish films. De C. P. Rao B. S.), Reply. Nair C. K. N., Sharma P. G., Aggarwal J. S., J. Sci. and Industr. Res., 1956, (B—C) 15, № 7, B413—B416 (англ.)

Необходимо различать 3 вида проницаемости, влияющей на свойства лаковых пленок: проницаемость ионную, для водных паров и кислородную. Водная проницаемость превышает ионную и мало колеблется для разных пленок. Защитные пленки, имеющие низкую ионную проницаемость, препятствуют коррозии, поддерживая высокое ингибиторное сопротивление между анодной и катодной площадями. Такие пленки пигментированы ингибирующими пигментами, напр. Al-порошком, свинцовым сурьком. Важна также толщина защитного покрытия. Она должна быть достаточной для получения непрерывной пленки, не имеющей пор. Пленки смол, показывающие малую диффузию NaCl или ее отсутствие, подходят в сочетании с антикоррозийными пигментами для покрытия дна кораблей. Эти покрытия должны быть щелочестойкими. См. РЖХим, 1958, 27146.

Б. Брейтман

62958. Термостабильность смол. Исследование инфракрасных спектров глифталевых смол на изомерных кислотах, модифицированных полиорганосилоксанами. Смит, Браун, Тайлер, Хантер (Thermal stability of resins. Smith A. Lee, Brown L. H., Tyler L. J., Hunter M. J.), Industr. and Engng. Chem., 1957, 49, № 11, 1903—1906 (англ.)

Исследовали термоокислительную деструкцию чистых алкидных смол и смол, модифицированных глициновым маслом и полиорганосилоксановой смолой (I). Для исследования были взяты 3 образца чистых алкидных смол, содержащих соответственно 60,2%, 64,3% и 64,3% о-фталевой (II), изофталевой (III) и терефталевой (IV) к-т, 3 образца смол, модифицированных глициновым маслом и I (состава в %: 29,7 II или III, 29,9 масла и 25,0 I, а также 22,8 IV, 37,0 масла и 24,9 I), и чистая I марки ДС-994. Тонкую (0,005 мм) пленку смолы наносили на пластинку из каменной соли, высушивали 1 час при 175° и затем выдерживали при 200, 250 и 300°, периодически снимая ИК-спектры пленки. Наибольшая деструкция наблюдается у смол, содержащих II (остаток карбонильных групп в полимере < 10% от имеющегося кол-ва после 100 час. при 200°), что объясняется образованием ангидрида I и его улетучиванием при термич. старении. Значительно более устойчивыми оказались смолы, содержащие IV и III (остаток карбонильных групп в полимере ~80% после 1000 час. при 200° и < 10% после ~5000 час. при 200°). В ИК-спектре модифицированной смолы из IV наблюдается быстрое исчезновение линии 3,4 м (алифатич. C—C-связь) после 500 час. при 200°, что указывает на улетучивание составляющих масла. Линия 5,8 м (карбонильная группа) исчезает после 5000 час. при 200°. Группы CH<sub>3</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, связанные с атомом Si (соответственно линии 7,9 и 14,3 м), становятся очень мало заметными после 10 000 час. при 200°, а интенсивность линий 9,3—9,7 м (связь Si—O—Si) постепенно возрастает и спектр полимера к концу процесса старения (10 832 час) в целом напоминает спектр гидратированной SiO<sub>2</sub>. Аналогично выглядят спектры модифицированных смол из III. При 250° скорость деструкции увеличивается и через 300 час. модифицированная смола из IV содержит < 10% карбонильных групп. I является наиболее термостойкой из исследованных смол. После 10 000 час. при 300° смола еще содержит ~25% CH<sub>3</sub>-групп. Сравнение термич. стабильности показывает, что смолы имеют время жизни 1000 час.: на основе II — при 153°, на основе III — при 215°, на основе IV — при 223° и на основе I — при 350°.

А. Казакова



62959. Лакокрасочные материалы, устойчивые к радиоактивному излучению, и их применение. Тэраи Гаспрёку когё, Nucl. Engng, 1957, 3, № 10, 23—27 (японск.)

На бетонные, металлич. и деревянные изделия, изолируемые от воздействия внешней среды помещением в землю, наносили лакокрасочный материал и подвергали их радиоактивному облучению. Наилучшие свойства показали лаки, устойчивые к действию к-т, щелочей и других химикалий. Лакокрасочный материал, наносимый на металл, должен быть антикоррозионным. Стойкость к радиоактивному излучению в большой степени зависит от состава пленки. При действии  $\gamma$ -излучения и рентгеновского излучения были исследованы 28 лакокрасочных материалов. Радиоактивная проникаемость пленки для  $\gamma$ -излучения составляет  $10^7$ — $10^9$  рентген и зависит от высокомолекулярного связующего состава пластификатора, пигментов, стабилизатора и других материалов. В условиях  $\gamma$ -излучения наилучшие пленки были пригодны в течение 1 года. Для испытания использовали краски на основе следующих компонентов: связующие в-ва — хлоркаучук, хлорвинил, масляное пленкообразующие в-во; пигменты — титановые белила, цинковые белила, тяжелый шпат, сажа и др. Кан Нам-гын 62960. Адгезия лакокрасочной пленки к покрываемой поверхности. Уэки, Киндзоку хэмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 5, 161—167 (японск.)

Адгезия зависит от пленкообразующего в-ва и его активных группировок, пигмента и формы его частиц, пластификатора, клея. Напр., у нитроцеллюлозы величина адгезии зависит от кол-ва групп  $-O-NO_2$ . Наилучшие показатели имела нитроцеллюлоза с содержанием  $-O-NO_2$  11,6%. На адгезию влияет также кол-во добавленного пигмента. Увеличение содержания пигмента понижает когезионные силы, но улучшает адгезию. Наилучшая адгезия была при объемном содержании пигмента 5—15%. Кан Нам-гын

62961. Структура британской промышленности, производящей типографские краски. Апс (The structure of the printing ink industry in Britain. App's E. A.), Brit. Printer, 1957, 70, № 11, 64—67 (англ.)

Приведены сведения о произ-ве различных видов типографских красок (ТК) в США, Великобритании, ФРГ и других странах. В Англии 55 предприятий, выпускающих ТК (из них 44 в Лондоне), на которых занято 4000 рабочих и служащих. Объем произ-ва в 1956 г. составил 38 250 т ТК, общей стоимостью 41 млн. фунтов стерлингов. Из этого кол-ва 10% было экспортировано (основные потребители: Пакистан, Новая Зеландия, Цейлон, Ирландия, Италия, Южно-Африканский союз). В. Мискинэнц

62962. Основные принципы рецептуры и применения типографских красок. Апс (The basic principles of letterpress ink formulation and use. App's E. A.), Brit. Printer, 1957, 70, № 12, 66—70 (англ.)

62963 С. Лакокрасочные материалы (Anstrichstoffe. Begriffe). Стандарт ФРГ 55945, Blatt 1, 1957

62964 С. Бакелитовые лаки (Bakelitové laky). Чехосл. стандарт, 649951, 1957

62965 С. Классификация пигментов и красителей для лаков (Farbmittel, Einteilung). Стандарт ФРГ 55944, 1957

62966 Т. Защитная окраска стальных сооружений (Schutzanstrich von Stahlbauwerken. Richtlinien). Стандарт ФРГ, 55928, 1956

62967 П. Реакция Дильса-Альдера. Ким (Diels-alder reaction. Keim Gerald I.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2776277, 1.01.57

Снижение расхода малеинового ангидрида (МА) на побочные р-ции, имеющие место при образовании по р-ции Дильса-Альдера, аддукта МА и канифоли (К), применяемого в виде эфиров в лаках и красках, достигается предварительной изомеризацией К до получения продукта с  $[\alpha]_D^{25} -15^\circ$  (предпочтительно  $[\alpha]_D^{25}$  от  $-18$  до  $-25^\circ$ ). К обрабатывается при нагревании к-той с константой диссоциации  $>10^{-3}$ , напр., *n*-толуол-, нафталин-, бензолсульфокислотой, соляной, фосфорной, серной (предпочтительно) и др. Пример: 0,1% конц.  $H_2SO_4$  (95%) добавляется при перемешивании к К с  $[\alpha]_D^{25} +32^\circ$ , нагретой до  $160^\circ$ . Через 45 мин. получается изомеризованная К (КИ) с  $[\alpha]_D^{25} -22^\circ$ . Смесь 5,4 вес. ч. МА и 94,6 вес. ч. КИ нагревается при перемешивании 30 мин. Смола содержит 21,2% аддукта левопимаровой к-ты и МА. Для получения такой же смолы из неизомеризованной К необходимо увеличить кол-во МА на 20% (6,5 вес. ч. вместо 5,4 вес. ч.). М. Баркова

62968 П. Продукты конденсации бис-карбаминного эфира диэтиленгликоля и формальдегида. Шелли (Diethylene glycol bis-carbamate — formaldehyde condensates. Shelley James P.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2774746, 18.12.56

Способ получения водорастворимых продуктов конденсации (К) бис-карбаминного эфира диэтиленгликоля (I) и формальдегида (II) отличается тем, что К проводят в водн. среде, имеющей pH 2,3—3,5 (предпочтительно 2,5—3) при  $t$ -ре  $>70^\circ$  и отношении II:I от 2:1 до 3,5:1 (предпочтительно 2,5:1—3:1). К можно проводить в присутствии метилового спирта (III); в этом случае рекомендуется pH = 2,3—2,8 и отношение III:I от 1:1 до 2,5:1. В результате р-ции образуется водн. р-р смолы (IV), имеющий вязкость 2—25 пуаз при конц-ии 60%. IV охлаждают до  $t$ -ры  $<30^\circ$  и нейтрализуют NaOH, KOH или  $NH_4OH$  до pH 5—7,5. Смола переходит в нерастворимое состояние при нагревании (80—175°) или добавлении катализатора —  $H_2SO_4$ , толуол-, этансульфокислоты,  $(NH_4)_2PO_4$ ,  $NH_4CNS$ ,  $NH_4Cl$ ,  $C_2H_5N \cdot HCl$  и хлористоводородных и др. солей алифатич. аминоспиртов (2-метил-2-амино-1-пропанола, 2-метил-2-амино-1,3-пропанола, три(оксиметил)-амино-метана, 2-фенил-2-амино-1-пропанола, 2-метил-2-амино-1-пентанола, 2-аминобутанола, триэтанолamina, 2-амино-2-этил-1-бутанола. IV используется для изготовления пленок и покрытий на бумаге, дереве, коже, картоне, ткани, стекле и других материалах, а также пластмасс. М. Барнова

62969 П. Плавкие массы для покрытий. Эккерт (HeiBschmelzende Überzugsmassen. Eckert Walter) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ, 931794, 18.08.55

Плавкие массы для покрытий состоят из смеси эфиров целлюлозы и азотсодержащих продуктов конденсации (I) (получаемых согласно пат. 921027 (см. РЖХим, 1958, 38209) из циклогексанона и  $NH_3$ , под давлением), к которым добавляют высокомолекулярные углеводороды, мягчители и другие обычные для этой цели в-ва. Напр.: а) 30% этилцеллюлозы (II) волокнистой структуры, содержащей 47,6% этоксила, смешивают с 70% I; б) 30% II смешивают с 20% I и 50% высших алкилбензолов, полученных конденсацией хлорированных углеводородов с бензолом по Фриделю и Крафту, и медленно нагревают до  $180^\circ$ ; 3) 25% II смешивают с 40% I, с 32% высококипящего минер. масла, свободного от к-т, и 3% твердого парафина. Смесь нагревают до 190—200°. Для предотвращения изменения окраски при нагревании добавляют стабилизаторы, напр. метилфенол. Б. Э.

62970 П. Состав для разведения масляных красок. Кихара, Тэйкэн [Хорубэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1112, 21.02.55

Добавляют орто- или метакремневую к-ту с коэф. преломления, как у растительного масла, в состав для разведения масляных красок. Новый состав для разведения применим к масляным краскам любого цвета, он подчеркивает основной тон краски. Приготовление состава для разбавления состоит в тщательном перетире на 3-валковой краскотерке массы, состоящей (в ч.) из 20 измельченной ортокремневой или метакремневой к-ты (с величиной частиц 0,03 м), 80 растительного масла, 20 сиккатива, 5 стеарина (или твердого жира). Эту смесь пропускают через краскотерку > 20 раз до получения прозрачной смеси. Полученный состав применяется в красках для живописи.

Кан Нам-гын  
62971 П. Очистка рутильной  $\text{TiO}_2$ . Маркот, Шихан (Finishing of rutile titanium dioxide. Marcot Guy C., Sheehan Gerard M.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2766133, 9.10.56

В результате очистки рутильной  $\text{TiO}_2$ , кондиционированной соединением  $\text{Zn}$  (0,5—5% в пересчете на  $\text{ZnO}$ ), получают пигмент (П), обладающий рядом ценных свойств, причем стойкость П к мелению не снижается. Для селективного удаления  $\text{Zn}$  обрабатывают  $\text{TiO}_2$  разбавленным р-ром неорганич. к-ты (напр., 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); с целью ускорения процесс проводят при 70°. Продолжительность обработки 1—2 часа, в зависимости от кол-ва  $\text{Zn}$  в  $\text{TiO}_2$ , природы применяемой к-ты, ее кол-ва, конц-ии и т-ры. В результате обработки кол-во  $\text{Zn}$  в пересчете на  $\text{ZnO}$  должно быть уменьшено не менее чем на 25% и содержание  $\text{ZnO}$  в конечном продукте стать 0,3—0,05 вес.% (лучше 0,25 вес.%). Окончательная обработка  $\text{TiO}_2$  для использования его в качестве П включает операцию сушки для полного удаления свободной воды. Полученный П значительно легче и быстрее диспергируется в пленкообразующих; у него резко уменьшается склонность к флокулированию в органич. средах. По сравнению с композициями, содержащими необработанную  $\text{TiO}_2$ , краски и эмали, полученные с применением очищ. П, отличаются лучшим разливом, имеют меньшую вязкость (т. е. более высокую пигментоемкость), характеризуются лучшим цветом и глянецом; имеют более длительные сроки хранения и не склонны к загустеванию.

В. Мискинянц  
62972 П. Прозрачные электропроводные покрытия и способ их получения. Саймон, Томас (Method of forming a light-transparent electrically conductive coating on a surface and article formed thereby. Simon Eli, Thomas Frank W.) [Lockheed Aircraft Corp.]. Пат. США 2758948, 14.08.56

Патентуются покрытия, предназначенные для снятия статич. электричества с неэлектропроводных поверхностей, напр., с обтекателей радиолокационных антенн и ветровых стекол самолетов, а также с любых предметов из синтетич. смол, стекла, дерева, резины и т. д. Поверхность предварительно очищают содержащим взвешенный  $\text{CaCO}_3$  водн. р-ром детергента (соль четвертичного аммониевого основания — анионо- или катионогенное в-во, являющееся антистатич. агентом), слегка протирают, сушат и наносят на нее (распылением или вручную) грунт — сильно разбавленный р-р смол или полимеров в органич. р-рителе (0,01—0,2% сухих в-в). После высыхания грунта от пыли на него наносят сухой порошкообразный графит (< 3 м) и полируют (растирают) бархоткой до получения равномерного прозрачного слоя. Варьируя кол-во графита, можно в широких пределах изменять удельное поверхностное сопротивление покрытия: на полукристаллических пластмассах в пределах  $10^4$ — $10^9$  ом; на непрозрачных материалах (резина, дерево, наполненные пластмассы — меламинные, фенольные и др.) до  $10^3$  ом. Пример. Для нанесения покрытия на по-

верхность из плексигласа, или другой полиакриловой смолы, пользуются следующим моющим составом (в г): вода 100; осажденный  $\text{CaCO}_3$  (размер частиц 0,1—0,01 м) 5—25; детергент  $(\text{CH}_3)_2(\text{R})_2\text{NCl}$  (где R — додецил) 0,5—10. Состав грунтовки (в г): полистирол (мол. вес 500—1000) 0,1—0,5; полиизобутилен (мол. вес  $\geq 25000$ ) 0,001—0,01; нефтяной р-ритель с т. кип. лпроина (65—82°) 50—500. Получаемые покрытия прозрачны как для видимого света, так и для микроволн (волн сантиметрового диапазона); они гидрофобны, имеют хорошее сопротивление истиранию; будучи нанесены на наружные поверхности самолетов, они уменьшают отскакивание (antiglare effect). Покрытия достаточно долговечны и легко обновляются. В качестве смывки подобного покрытия пригоден литрол.

В. Мискинянц

62973 П. Изготовление лака для декоративных покрытий. Томинага, Фукусабуро. Японск. пат. 3540, 14.05.56

На хорошо обработанную поверхность наносят слой лака следующего состава (в ч.): лак прозрачный 100, крупная рыба чешуя 20 и бронзовый порошок 20. Спустя 30 мин. после нанесения по этой поверхности проводят 2—3 раза роликом, смоченным в лаке, содержащем пигмента. Затем для удаления избыточного лака изделие вращают на спиральном приспособлении со скоростью 1300 об/мин в течение 1 мин. Внутри пленка имеет волнообразный характер поверхности, сверху пленка гладкая. Пленка высыхает за сутки.

Кан Нам-гын

62974 П. Метод уплотнения масел. Граммит (Method of bodying oils. Grummitt Oliver J.) [The Sherwin-Williams Co.]. Пат. США 2754308, 10.07.56

Способ ускорения процесса получения высоковязких окисированных масел (с вязкостью 1,65—2,00  $\mu\text{pas}$ ) состоит в обработке масла ацилирующими в-вами в течение 0,5—5 час. при т-ре не ниже 100°, отгоняя непрореагировавшего ацилирующего в-ва под вакуумом и последующем окислении масла кислородом, содержащим газом при т-ре  $\sim 52^\circ$ . Из ацилирующих в-в рекомендуются ацетил-, пропионил- и бутиралкхриды, ацетиelfторид, ацетиelfлидид, уксусный, пропионовый, масляный ангидриды и др. Продолжительность процесса уплотнения соевого масла по этому способу сокращается от 300—800 час. (при обычном окислении) до 60 час.

Б. Дуброва

62975 П. Аппарат для окраски в электростатическом поле. Хасимото Кийотома, Этидзанда Садайоси [Кабусики кайсей хитати сейсакусей]. Японск. пат. 8486, 21.11.55

Распыленная краска подается в электростатич. поле между двумя полюсами: один полюс создает корону, вторым полюсом является окрашиваемое изделие. Полюс, создающий корону, может иметь листовую или сетчатую форму. Наиболее эффективной формой окрашиваемого изделия является криволинейная. Напряжение электростатич. поля регулируют расстоянием между полюсами. Если окрашиваемый материал диэлектрик, внутри него помещают проводник и повышают напряжение поля.

Кан Нам-гын

62976 П. Способ нанесения лакового покрытия на изделия из асбеста или цемента. Тагути Дзидзиро. Японск. пат. 5635, 13.08.55

Подбор лака для нанесения на асбестовые или цементные изделия затрудняется ввиду кислого или щел. характера их поверхностей. Предлагается наносить на такие изделия лак на основе поливинилацетатной смолы. После высыхания лака от пыли на поверхности пленки насыпают сажу и после полного высыхания наносят сверху еще слой лака (не содержащего поливинилацетатной смолы).

Кан Нам-гын



62977 П. Способ нанесения многоцветных покрытий на поливиниловые, полиэтиленовые и подобные им пленки. Накамуда Масао, Косеки Кейдзо [Дайнихон инсацу кабусики кайся]. Японск. пат. 5410, 5.08.55

На бумагу толщиной 0,1 мм приклеивают оловянную фольгу толщиной 0,05 мм, на нее наливают слой краски и затем сверху накладывают виниловую или полиэтиленовую пленку. Потом при нагревании до 120° в течение 1 сек. листы подвергают несильному сжатию между листами железа, прикладываемыми с двух сторон. При этой т-ре происходит расплавление краски и окрашивание пленки из пластика. Таким образом, можно наносить многоцветные покрытия на виниловую или полиэтиленовые пленки. Кан Нам-гын

62978 П. Способ нанесения печатных изображений на полиэтиленовую пленку с помощью токов высокой частоты. Токугава, Кунисада. Японск. пат. 5411, 5.08.55

Плоский лист (Л) из пластмассы (напр., полиэтилена) помещают между двумя листами теплопроводного диэлектрика (Д), в качестве которого применяют поливинилхлоридную смолу или резину. На поверхность нижнего листа Д, соприкасающуюся с поверхностью Л, предварительно наносят типографскую краску, затем оба листа Д и Л помещают между двумя плоскими металлич. листами, служащими электродами для переменного тока, причем на внутренней поверхности верхнего электрода (Э) имеются выпуклое изображение, рисунок или буквы. При пропускании тока выпуклые части Э листового полюса нагреваются в большой степени; тепло этих нагретых участков через теплопроводный Л передается полиэтиленовой пленке, которая нагревается в соответствующих местах. Нагретые и вследствие этого размягченные участки полиэтиленовой пленки пропитываются краской.

Кан Нам-гын

См. также: Химия и технология полимеров 62796. Повреждение кожи светящимися красками 61416. Полимеры: деформация 63296; строение и реакционная способность 63305; теория светорассеивания р-рами 63296; термодинамика и кинетика полимеризации 63306. Эпоксидные смолы 62879. Эпоксидированный полибутадиев 62819. Пигменты 61949, 62834. Растительные масла: вязкость 62422; полимеризация 62423. Антиоксиданты 62473. Коррозия 61296. Краски, защищающие от излучения 61417. Защита кораблей от коррозии 61353. Фосфатирование фосфатом железа 61334. Вискозиметрия в капиллярах 60767. ИК-спектры фенольных смол 63263. Определение мол. весов и кривых распределения нефракционированных полимеров 63273. Определение алкоксильных групп 60700. Приборы для определения мол. веса 60798, 60799. Лаки на основе стабилизир. смол 62835

## КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор Д. М. Сандомирский

62979. Положение с каучуком в международном аспекте. Динсмор (Aspects internationaux de la situation du caoutchouc. Dinsmore R. P.), Chimie et industrie, 1958, 79, № 3, 367—371 (франц.)

Статистич. данные по произ-ву и потреблению НК и СК. Д. С.

62980. Исследование растворимости хлористого натрия в водных растворах некаля. Перова А. П., Пестушко Н. Н., Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 239—244

Визуальным политермич. методом изучали тройную систему NaCl — некаль — вода в интервале т-р 10—55°, имеющую поля кристаллизации NaCl, некаля и двойного соединения с неизвестным составом. Приведены данные для изотерм 10, 25, 40, 55°. Найдена возможность осаждения некаля из водн. р-ров с конц-ией 20% добавлением 15—20 г/л NaCl, осаждению благоприятствуют низкие т-ры.

В. Кулезнев  
62981. Завод синтетического каучука в Сарнии (Канада). Ливингстон, Мак-Леллан (Synthetic rubber at Sarnia. Livingstone D. D. McLellan D. E.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 2, 64—69 (англ.)  
Описание технологич. процессов на з-де, выпускающем в год > 80 000 т бутадиевстирольного каучука 15 типов и 20 000 т бутилкаучуков 6 типов.

Ю. Дубинкер  
62982. Термоупругие явления в резинах из СК-30А и СКБ при адиабатическом деформировании до разрыва. Вотиннов М. П., Кувшинский Е. В., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 10, 2303—2306

Изучали закономерности превращения работы в тепло при адиабатич. деформировании. Образцы ненаполненных и наполненных вулканизатов СКБ и СК-30А растягивали со скоростью 100% в 1 сек. Записывали работы растяжения А от степени растяжения  $\lambda$  и изменения т-ры  $\Delta t$  от  $\lambda$  выражаются сходными параболич. кривыми. Зависимость  $\Delta t$  от А вплоть до разрыва линейна. Угловой коэф. соответствует теплоемкости для СКБ  $\sim 0,3$  кал/см<sup>3</sup> град и для СК-30А  $\sim 0,5$ . Введение наполнителя приводит к возрастанию работы растяжения и нагреванию резин. Для резин, отличающихся временем вулканизации и содержащих различные наполнители (сажа, мел, силикагель), разогревание пропорционально затраченной работе при больших растяжениях (перед разрывом); у резин, содержащих активные наполнители, наблюдается отклонение от линейной зависимости  $\Delta t$  от А. Это связано с появлением свойств, характерных для твердых тел, так как при больших растяжениях наступает деформация валентных углов и изменение межатомных и межмолекулярных расстояний. Поскольку твердые тела при растяжении охлаждаются, разогревание резин замедляется.

И. Ходжаева  
62983. Термоупругие явления в резинах из натурального каучука при циклическом деформировании. Вотиннов М. П., Сульженко Л. Л., Кувшинский Е. В., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 10, 2307—2313

Изучали закономерности превращения работы в тепло при циклич. деформировании резин из НК и влияние степени вулканизации и наполнения на термоупругие свойства этих резин. Образцы деформировали со скоростью 100% в 1 сек., что обеспечивало адиабатичность процесса. Наиболее интенсивное разогревание ненаполненных резин, эквивалентное работе деформации, происходило при растяжении до 300—400%. Максим. разогревание составляло 6—9°. Сокращение вначале не приводит к охлаждению образца, так как в материале еще некоторое время продолжаются процессы кристаллизации, сопровождающиеся выделением тепла. В связи с этим для всех резин наблюдали избыточное выделение тепла по сравнению с работой деформации. Кристаллизация наполненных резин начинается раньше, чем ненаполненных (соответственно  $\lambda \leq 1,8-4$  и  $\lambda \leq 4,5$ ). Резины с большим модулем кристаллизуются слабее. Сажа способствует кристаллизации при растяжении, при этом кристаллизация наблюдается с начала деформации ( $\lambda \sim 1,8-2,5$ ) и при  $\lambda = 5,5$ , т-ра образцов поднимается на 11—13°. Процессы кристаллизации и разрушение кристаллич. фазы идут с большим запаздыванием.

И. Ходжаева

**62984.** Об изменении модуля растяжения резины при нагревании. Кусов А. Б., Кузнецова З. П., Черных З. В., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 42, 55—62

При нагревании полоски резины, растянутой под действием груза, сначала происходит ее сокращение, а затем, по достижении определенной  $t$ -ры, называемой  $t$ -рой обращения знака модуля  $T_{om}$ , наступает растяжение. Это объясняется разрушением вторичных межмолекулярных узлов пространственной сетки в результате термич. воздействия. Исследовали влияние на  $T_{om}$  природы каучука, степени вулканизации, дозировки и природы наполнителя и мягчителя, величины нагрузки, многократных деформаций. Полоску резины длиной 100 мм подвешивали на модульном приборе и растягивали под действием груза ( $3-15 \text{ кг/см}^2$ ) в течение 10 мин. и затем нагревали. Наибольшая  $T_{om}$  мало зависящая от побочных факторов, наблюдалась у НК. С увеличением кол-ва наполнителя и мягчителя  $T_{om}$  понижается. Многократные деформации (20-кратное растяжение до 200%) и увеличение времени вулканизации приводят к повышению  $T_{om}$  до некоторой пороговой величины. С увеличением растягивающей нагрузки  $T_{om}$  сначала растет до определенной величины, зависящей от прочности основной структурной сетки материала, а затем падает.

И. Ходжаева

**62985.** Гистерезис при растяжении каучука. Томихиса Котаро, Мацусита Хидэо, Минобэ Итиро, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1957, 30, № 12, 934—943 (японск.)

Обзор. Библ. 39 назв.

М. С.

**62986.** Теоретическая модель для описания эластических свойств наполненных резин. Маллинс, Тобин (Theoretical model for the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubbers. Mullins L., Тобин (Theoretical model for the elastic behavior № 2, 555—571 (англ.)

Наполненный вулканизат рассматривается как 2-фазная система, состоящая из зон твердого и мягкого каучука, доля последнего от всего материала равна  $\sigma$ . Общая деформация вулканизата складывается из деформации мягкой и твердой зоны, пропорционально доле материала в каждой зоне. Твердая зона меньше деформируется, чем мягкая, но она может разрушаться с образованием мягкого каучука при приложении напряжения, превосходящего напряжение предыдущей деформации. Доля каучука, переходящего в мягкое состояние, возрастает с увеличением напряжения, которому подвергается вулканизат. Деформацией твердой зоны можно пренебречь, тогда общая деформация будет определяться кол-вом мягкого каучука, т. е., чем больше  $\sigma$ , тем больше деформация. Поэтому при умножении величины деформации на  $1/\sigma$  все кривые напряжение — деформация должны налагаться одна на другую. Результирующая кривая должна быть кривой ненаполненного вулканизата. Величина  $\sigma$  определяется из отношения деформации наполненной резины к деформации ненаполненного вулканизата при одном и том же напряжении.  $\sigma$  возрастает с увеличением предварительных деформаций. Экспериментально определяли зависимость напряжения от деформации для наполненных резин из НК и GR-S после первого и повторных циклов растяжения. Для описания поведения резин применено ур-ние Ривлина, причем величина деформации  $e$  рассчитывается на мягкий каучук  $e = e_n/\sigma$ , где  $e_n$  — наблюдаемая деформация. Упругие константы в указанном ур-нии равны константам для ненаполненного вулканизата. Проведенная обработка эксперим. кривых показала удовлетворительное согласие теории с опытом.

М. Хромов

**62987.** Изменение электросопротивления резины, наполненной сажей. Маршалл (Changes of electrical resistance of rubbers loaded with carbon black Marshall D. G.), Rubber Chem. and Technol., 1957, 30, № 2, 572—583 (англ.)

Изучали электросопротивление ( $R$ ) наполненных резин из НК, неопрена, бутилкаучука и тиокола при деформировании образца с постоянной скоростью и при циклич. деформациях. Электрич. ток пропускали по образцу размером  $1 \times 7 \times 70 \text{ мм}$  в направлении растяжения. При ступенчатом увеличении деформации через каждую минуту  $R$  возрастает, причем некоторый рост  $R$  наблюдается и в начале сокращения, затем  $R$  убывает. В процессе повторных циклов растяжения — сокращения  $R$  проходит через два максимума, один из которых соответствует максим. деформации, а другой — минимальной. Для тиокола  $R$  в начале растяжения очень мало возрастает, а затем падает и при сокращении снова возрастает, достигая максимума. С увеличением содержания сажи в резинах из НК максимумы  $R$ , относящиеся к растяжению, уменьшаются, а относящиеся к сокращению, возрастают, при этом отношение  $R$  растянутого образца к  $R_0$  нерастянутого уменьшается. С увеличением амплитуды деформации максимумы  $R$ , относящиеся к растяжению, уменьшаются, а относящиеся к сокращению, возрастают.  $R$  уменьшается с увеличением времени выдержки образца в растянутом состоянии ( $t$ ), при этом зависимость  $\lg(R - R_0) - \lg t$  имеет линейный характер. С увеличением  $t$ -ры опыта  $R_0$  возрастает. Изменение  $R$  при деформации объясняется с точки зрения изменения контактного электросопротивления между частями сажи. Увеличение  $R$  в начале растяжения связано с разрывом контактных связей между частями наполнителя. При сокращении или при выдержке образца в растянутом состоянии перегруппировка частиц приводит к тому, что некоторые из них снова вступают в контакты и этим самым уменьшают  $R$ .

М. Хромов

**62988.** Влияние растяжения на набухание резины. Кусов А. Б., Воронович Н. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 41, 215—218

Исследовали набухание ( $N$ ) в парах  $\text{CHCl}_3$  резин из СКБ, СКБ-30, НК и полихлоропрена при 150—300% удлинения. Вулканизаты СКН-26 разрушались уже при малых степенях  $N$ , бутилкаучук давал очень неустойчивые результаты. Время  $N$  резин из СКБ 4 мин., СКБ-30 6 мин., НК и полихлоропрена 15 мин. Во всех случаях с увеличением удлинения возрастала степень  $N$ . Кривые  $N$  — удлинение, так же, как кривые напряжение — удлинение, имели S-образный характер. Точка перегиба в обоих случаях соответствовала  $\sim 100-150\%$  удлинения. Уменьшение модуля и степени  $N$  на единицу растяжения до точки перегиба объясняется разрыхлением пространственной сетки, что связано с ориентированным характером деформации и несовпадением ориентации молекулярных цепей с направлением растяжения. Одновременно уменьшается число узлов сетки, мешающих проникновению р-рителя в резину. Рост  $N$  с растяжением после точки перегиба связан с разрывом напряженных молекулярных цепей.

И. Ходжаева

**62989.** Влияние набухания на физико-механические показатели резины. Кусов А. Б., Воронович Н. И., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 42, 47—54

Вулканизаты НК, полихлоропрена, буна S, пербуна и СКБ подвергали набуханию ( $N$ ) 24 часа в бензине, бензоле,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , уксусноамилловом эфире и соляровом масле. Степень  $N$  менялась в пределах 0—70%. Модуль и сопротивление разрыву набухших резин падали, а деформационные кривые сохраняли



свой характер. В отдельных случаях для резин из НК наблюдали увеличение сопротивления разрыву и удлинению при Н до 10%. Из СК лучше всех сохраняли прочность при Н полихлоропеновые резины. Исследование большого кол-ва образцов широкого круга резин (200—260 шт. в каждом р-рителе) показало, что с уменьшением модуля (100%) степень Н растет. Наблюдавшийся разброс не был связан ни с геометрич. размерами образцов, ни с отсутствием равновесия при Н. В том случае, когда исследовали влияние одного фактора (наполнение, время вулканизации) на Н одного каучука, разброс почти не наблюдался. Линейная зависимость между Н и модулем (300%), согласно ур-нию Флори и Ренера, выполняется как частный случай.

И. Ходжаева

62990. Условные среды для определения весового набухания резины. Щербачева М. А., Гусева С. С., Каучук и резина, 1957, № 8, 15—18

Нефтяные масла одного и того же месторождения, удовлетворяющие стандарту, могут сильно отличаться по хим. составу и степень набухания (СН) резин в таких маслах может значительно меняться. Для оценки эксплуатационных свойств резин рационально определять СН не в тех средах, в которых должно работать изделие, а в средах, имеющих постоянный хим. состав и по агрессивности способных заменить нефтяные масла. Для выяснения влияния всех составляющих нефтяных масел (ароматич., нафтеновых и парафиновых) на СН резины образцы вулканизата СКН-18 набухали в нафталине, моделирующем ароматич., декалино-нафтеновые и парафино-парафиновые компоненты. Увеличение кол-ва ароматики в масле увеличивает СН резины. В качестве эталонной среды для замены серийных нефтяных масел предложены: эталонное зеленое масло, цетан ( $C_{16}H_{34}$ ) и четыре смеси указанных в-в, анилиновые точки которых должны примерно соответствовать анилиновым точкам серийных нефтяных масел.

И. Ходжаева

62991. Теория набухания каучука. Иосикава Дзюндзи, Ямасита Синдзо, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1957, 30, № 12, 955—967 (японск.)

Обзор. Библ. 15 назв.

М. С.

62992. Пластикация каучука. VI. Соотношение между вязкостью и молекулярным весом для натурального каучука после холодной пластикации. Анджир, Чеймберс, Уотсон (Mastication of rubber. 6. Viscosity and molecular weight relationships for natural rubber after cold mastication. Angier D. J., Chambers W. T., Watson W. F.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 109, 129—138 (англ.; рез. франц., нем.)

Измерены вязкость  $[\eta]$  и осмотич. давление  $\pi$  р-ров НК различных конц-ий после пластикации (П) на воздухе и в атмосфере  $N_2$  при 25°. Постоянная Хатгинса  $K'$  уменьшается после П на воздухе, а при обработке в атмосфере  $N_2$  остается почти неизменной. Постоянная Флори-Хатгинса  $\mu$  уменьшается при П на воздухе и растет со степенью П в  $N_2$ . Очевидно, в природном НК имеется значительное кол-во разветвленных цепей; при П на воздухе степень разветвленности уменьшается, а в атмосфере  $N_2$  растет вследствие взаимодействия образующихся при разрыве молекул радикалов. Для пластицированных на воздухе нефракционированных образцов НК соблюдается соотношение между мол. весом  $M_n$  и характеристик. вязкостью  $[\eta]$ , выражаемое эмпирич. ур-нием Марка-Хаувинка  $[\eta] \cdot KM_n^a$ . К нефракционированному исходному НК и к образцам, полученным П в  $N_2$ , ур-ние Марка-Хаувинка неприменимо из-за разветвленности цепей. Разрыв цепей НК при П происходит, в соответствии

с теорией Френкеля, преимущественно посередине, причем разрываются лишь цепи, величина которых превышает некоторое критич. значение. Часть V см. РЖХим, 1958, 59431.

И. Слоним

62993. Получение маслосодержащего дивинилстирольного каучука. Сообщение I. Шаталов В. П., Костюков Н. М., Башкатов Т. В., Язикова Е. Г., Чулюкова Т. А., Попова Е. Н., Каучук и резина, 1958, № 1, 24—27

При непрерывном способе введения эмульсии автола-18 в дивинилстирольный латекс т-ра латекса может достигать 55—60°, а поверхностное натяжение 43 дн/см. Наряду со стеариновой к-той в качестве эмульгатора для автола-18 можно применять синтетич. жирную к-ту с числом атомов С 17—21, а наряду с триэтаноламином —  $NH_3$ . Эмульсии, полученные при 25—50°, не расслаиваются в течение суток, при 60° — расслаиваются через 30 мин., при 70° через 15 мин. стояния. Без ухудшения свойств каучука содержание стеариновой к-ты (в отсутствие синтетич. к-ты) можно снизить с 9,2 до 7,2 вес. ч. на 100 вес. ч. автола-18, соответственно уменьшив кол-во триэтанолamina. Эмульсия с  $NH_3$  более устойчива, чем с триэтаноламином. Конц-ия масла в эмульсии может достигать 40%.

В. Кулезнев

62994. О влиянии режима смешения на распределение саж ISAF в натуральном каучуке. Вестлинг (Über den Einfluß des Misch-Verfahrens auf die Dispersion von ISAF-Rußen in Naturkautschuk. Westlinning H.), Kautschuk und Gummi, 1957, 10, № 10, WT 258, WT 260, WT 262, WT 264, WT 266, WT 268 (нем.)

Изготовление смесей производили в закрытом резиносмесителе типа Вернер-Пфлейдер. Введение саж ISAF в горячий пластикат НК приводит к плохому распределению ее в смеси, вследствие чего снижаются физ.-мех. показатели вулканизата (уменьшается прочность, увеличивается истигаемость, теплообразование и т. д.) и ухудшаются технологич. свойства смесей (увеличивается скорчинг, уменьшается гладкость поверхности). Распределение саж существенно улучшается, если ее вводить в холодный и жесткий пластикат, а мягчитель вводить после саж. Предварительная пластикация каучука не оказывает существенного влияния на распределение саж. Репашонным фактором является охлаждение смеси перед обработкой. Поведение саж HAF при смешении ее с НК в известной мере сходно с поведением саж ISAF.

М. Хромов

62995. Некоторые специальные характеристики современных фактисов. Флинт, Фетерстон, Доннелли (Some special characteristics of modern factice types. Flint C. Falconer, Featherstone C. B., Donnelly J.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1957, 33/4, № 6, T 181—T 210 (англ.)

Исследовали 3 сорта фактиса (Ф) из сурепного масла (I) и 3 — из другого глицеридного масла (II), различающиеся по содержанию ацетонового экстракта (14,5—45,0%) и свободной S (1,8—3,8%), а также по времени, необходимому для превращения 100 мл бензольного геля в подвижную жидкость после прибавления 2 мл дициклогексамина (р-р Познанского). Последний показатель для I равен 3—18 мин., а для II от 180 до > 300 мин. 5 и 50 вес. ч. Ф вводили в смеси из НК, наполненные активированным мелом. Независимо от содержания ацетонового экстракта и свободной S Ф лишь незначительно изменяют свойства резин в оптимальном вулканизации, но оказывают существенное влияние на технологич. свойства смесей. Ф, как правило, повышают пластичность, причем их действие особенно заметно при вальцевании на горячих вальцах. Введение Ф особенно полезно при шпри-

цевании — оно повышает скорость, уменьшает усадку и улучшает внешний вид изделий; наилучшие результаты дает I, содержащий 22% ацетонового экстракта и 2,7% свободной S. Результаты хим. анализа не дают возможности судить об их влиянии на технологич. свойства смесей и физ.-мех. свойства вулканизатов.

Ю. Дубинкер

**62996. Феноло-каучуковые формованные изделия.** Томас (Where to use rubber phenolic moldings. Thomas E. J.), Mater. Design Engng, 1957, 46, № 7, 120—123 (англ.)

Феноло-каучуковые материалы (I), полученные смешением фенолформальдегидных смол с бутадиен-нитрильным каучуком, обладают более высокой ударной вязкостью и гибкостью, чем смолы. Лучшие результаты получены при введении хлопкового и текстильного наполнителей. Для вулканизации обычно применяют гексаметиленetetрамин и S. I обладают высокой адгезией к металлич. деталям в комбинированных изделиях. Изделия из I выдерживают высокие скорости ввертывания винтов в ненарезанные отверстия, легко просверливаются, отличаются большим запасом прочности, препятствующим разрастанию трещин до полного излома и хорошо сопротивляются вибрациям.

Р. Осват

**62997. О взаимодействии сажи с серой в процессе вулканизации каучука.** Блох Г. А., Ярошевич А. Г., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 1, 105—108

При нагревании газовой или ламповой сажи (С) с радиоактивной  $S^{35}$  (100 : 3) при 145° S присоединяется к С. Газовая С через 10 час. присоединяет 0,5% S, ламповая 0,1%. Предварительный прогрев S при 145° уменьшает кол-во присоединенной S. При стоянии 0,1%-ного р-ра бутадиенстирольного каучука в бензоле над С, предварительно прогретой с различными добавками (S, калтакс) при 145°, вязкость р-ра уменьшается, что объясняется адсорбцией молекул каучука на поверхности частиц С. Предварительный прогрев С с S и ускорителями при 130° в течение 2 час. повышает сопротивление разрыву резин. И. Титорский

**62998. Старение неопрена в везерометре.** Вакка, Лундберг (Aging of neoprene in a weatherometer. Vacca G. N., Lundberg C. V.), Wire and Wire Prod., 1957, 32, № 4, 418—422, 457 (англ.)

Испытание образцов сажевых резин из неопрена при 100° в сочетании с испытаниями на стойкость к  $O_2$  дают достаточно хорошую оценку пригодности неопрена для эксплуатационных условий. При этих испытаниях, однако, образцы не подвергаются действию света, который может также оказывать разрушающее действие. Проведенные параллельные испытания образцов неопрена в везерометре показали расхождение в данных при определении механич. свойств материала после испытания при 100°. Таким образом, испытания в везерометре не могут дать правильной оценки эксплуатационных свойств неопрена. Испытания в атмосфере  $O_2$  и при 100° вполне достаточны для суждения о пригодности неопрена для эксплуатации при длительном атмосферном воздействии.

Т. Фабрикант

**62999. Влияние аминных антиоксидантов на световое старение поперечно-сшитых каучуков.** Дани (Influence of amine antioxidants upon light ageing of rubber networks. Dunn J. R.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1958, 34/5, № 1, T20—T27 (англ.)

Из перекисных вулканизаторов НК экстракцией удаляли избыток перекиси и в них вводили различные кол-ва антиоксиданта с помощью набухания в р-ре последних. Изучали релаксацию напряжения (РН) в вулканизатах, облучаемых УФ-лучами с длиной волны 365 мк при 25°. РН больше в образцах, содержащих замещ. нафтиламины, и меньше — в содержащих

замещ. *n*-фенилендиамины и *N,N'*-дифенилэтилендиамин, что является следствием большего поглощения нафтиламинов. Существует кон-ция нафтиламина, при которой наблюдается максим. РН (фенил-*n*-нафтиламин 0,0004 моль/моль НК, фенил- $\beta$ -нафтиламин 0,0007 моль/моль НК). Дифениламины слегка замедляют, а *n,n'*-диметоксидифениламины не влияют на скорость РН.

В. Кулезнев

**63000. Быстрые методы оценки старения. I часть.** (Schnellmethoden zur Bestimmung der Alterung. I. Teil.—), Bayer-Mitt. Gummi-Ind., 1957, № 25, 8—15 (нем.)

Описана манометрич. установка для измерения скорости окисления по кол-ву поглощенного  $O_2$ . При окислении резин из НК при 100° по эффективности замедляющего действия на скорость присоединения  $O_2$  антиоксиданты располагаются в ряд (по убыванию): BKF—ZKF — 2-метилциклогексил-2,4-диметилфенол — KSM — 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезол — ДОД.

И. Титорский

**63001. Применение шестерни из слоистых пластин на основе фенольной смолы в редукторе валцев для пластикации каучука.** Тагава, Хосино, Раба дайэсуто, Rubber Digest, 1956, 9, № 6, 74—76 (японск.)

**63002. Оценка шинных резин по данным лабораторных и эксплуатационных испытаний.** Торнли (Evaluation of tyre compounds by means of laboratory and service tests. Thornley E. R.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1957, 33/4, № 6, T 211—T 233 (англ.)

Рассмотрены методы испытаний, применяемые при разработке рецептуры различных шинных резин, при оценке поведения резин, не соприкасающихся с дорогой (боковины и канавки протектора), с подробным описанием озонового и усталостного растрескивания и при оценке износа протектора. Отмечена зависимость значения и надежности результатов от степени воспроизведения при лабор. испытаниях условий эксплуатации, важность проведения испытаний в различных условиях и ошибочность принципа строгой фиксации условий испытаний для исследовательской работы.

Ю. Дубинкер

**63003. Крепление резины к металлу.** Костова, Петров (Свързване на гума с метал. Костова М., Петров Н.). Лека промишленост, 1957, 6, № 8, 13—16 (болг.)

Исследованы различные способы крепления НК к СК к стали (99,35% Fe, 0,32% Mn, 0,24% C, 0,07% P, 0,02% S). Для смесей из буна N и бутадиенстирольного каучука лучшим клеем является хлоркаучук, так как на него не влияет ни влажность воздуха, ни способ очистки металлич. поверхности. Очень хорошо влияет смешивание двух видов хлоркаучука с различной вязкостью. После вулканизации под прессом (1 час при 143°) средняя прочность связи достигала 107  $кг/см^2$ . Изоцианатовый препарат десмодур дает с СК несколько более прочное крепление, чем с НК (113 и 83  $кг/см^2$ ); при этом решающее значение имеет способ очистки металла (лучше всего пескоструйный), влажность же воздуха влияет сравнительно мало (при влажности 75% прочность связи 92  $кг/см^2$ , при 90% — 74  $кг/см^2$ ). З. Бобыр

**63004. Установка для изучения термоупругих свойств резин в адиабатических условиях растяжения.** Вотинов М. П., Кувшинский Е. В., Сульженко Л. Л., Приборы и техника эксперимента, 1957, № 6, 92—94

Описаны две установки, позволяющие определять изменение т-ры резинового образца в процессе адиабатич. растяжения, напряжение и величину деформации. Опыты можно осуществлять при т-рах от —20°



до  $100^\circ$  при скоростях растяжения ( $dL/dt$ ) в первой установке  $0,04-0,07 \text{ сек}^{-1}$  и во второй  $1-4 \text{ сек}^{-1}$ . С целью уменьшения теплоотдачи от образца в окружающую среду последний помещают в обогреваемую вакуумную камеру с давлением  $10^{-2}-10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$  Растягивающее усилие к зажимам образца передается через стальной стержень, пропущенный в камеру через масляное уплотнение, и определяется с помощью проволочных тензодатчиков сопротивления. Измерение удлинения производится с помощью реостатного экстензометра. В середине однородного участка образца резины на расстоянии  $10 \text{ мм}$  друг от друга закреплены две пары электрич. контактов, скользящих вдоль двух натянутых проволок из нихрома. Сопротивление проволок между контактами входит в одно из плеч электрич. моста, ток в диагонали которого пропорционален длине проволоки и, следовательно, длине однородной части образца. Измерение т-ры образца производит манганин-константановая термопара. Тепловые потери при измерении т-ры образца  $\leq 4-8\%$ . Вследствие тепловой инерции термопары скорость деформирования  $\leq 4 \text{ сек}^{-1}$ . Из определяемых в опыте данных графически строят зависимость напряжения и изменения т-ры от деформации. Вторая установка отличалась от первой отсутствием вакуумного уплотнения, так как тепловые потери были снижены за счет увеличения скорости деформирования образца. Установки позволяют проводить изучение термоупругих свойств резин и кристаллизационных процессов при адиабатич. растяжении путем сопоставления работы деформирования образца, определенной по диаграмме растяжения, с кол-вом тепла, рассчитанным по изменению т-ры образца в процессе растяжения.

М. Хромов  
63005. Испытание полимеров и его роль в развитии промышленности. Бьюст (Polymer testing and its contribution to developments in industry. Buist J. M.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1957, 33, № 4, T102-T134 (англ.)

Обзор методов оценки различных свойств резин (статич. механич. испытания, испытания на износ, растрескивание, озоное старение, испытание губчатых резин и др.). Рассматривается также связь лаб. показателей с эксплуатационными качествами резин и вопрос о влиянии на свойства резин состава смесей и других факторов. Высказываются соображения об усовершенствовании и расширении методов испытания резин.

М. Хромов  
63006. Испытания и контроль в резиновой промышленности. Кавана (Testing and process control in the rubber industry. Cavanagh Brian), Pract. Plastics, 1957, 8, № 7, 26-31, 33 (англ.)

Обзор лаб. методов испытания резин и резиновых смесей. Кратко рассмотрены методы определения: пластичности, скоринга, твердости, прочности, эластичности, растрескивания, сопротивления истиранию, различным видам старения и др.

М. Хромов  
63007. Новое в методах определения твердости. Джув (Recent developments in hardness testing. Juve A. E.), Rubber Chem. and Technol., 1957, 30, № 2, 367-379 (англ.)

Рассмотрена проблема стандартизации модифицированного твердомера Шора А и проведено сравнение его со шкалой твердости, принятой Международной организацией по стандартизации (ISO). Новый твердомер имеет наконечник длиной  $2,54 \text{ мм}$ , вместо  $2,36 \text{ мм}$  у старого прибора, и соответственно большую шкалу, равную шкале прибора ISO, у которого вдавливание наконечника в резину осуществляется под действием груза. Расхождение между старым и новым приборами Шора при твердости 30 составляет 3 ед., при твердости 90—1 ед. Дана номограмма для перевода

показаний старой шкалы в новую. Модифицированный твердомер Шора хорошо согласуется с методом ISO при определении твердости резин, обладающих небольшим крипом. Для резин с большим крипом прибор Шора дает несколько завышенные результаты. Карманный твердомер Валласа с новой шкалой для резин с высокой эластичностью дает показания, согласующиеся с показаниями твердомера Шора. Для резин с низкой эластичностью прибор Валласа дает завышенные результаты. Твердомер Рекса и новый прибор Шора согласуются по всей шкале. М. Хромов  
63008. Методы определения пластичности каучука. Симода Тэцуо, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1957, 30, № 12, 978-992 (японск.)  
Обзор. Библ. 39 назв. М. С.

63009 С. Эбонит электротехнический. (Tvrdá guma pre elektrotechniku). Чехосл. стандарт 636570, 1957

63010 С. Испытание каучука и резины. Испытание на твердость по Шору А, С и D (Prüfung von Gummi und Kautschuk. Härteprüfung nach Shore A, C und D). Стандарт ФРГ, 53505, 1957

63011 П. Наполненные силиконовые каучуки. Те-Гротенхёйс (Pigmented silicone elastomers. Te Grotenhuis Theodore A.) [The General Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2780614, 5.02.57

Усиление силиконовых каучуков достигается применением мелкодисперсных наполнителей (уд. поверхность  $\geq 20 \text{ м}^2/\text{г}$ ), обработанных органич. изопианатами (I) с кол-вом групп NCO  $\geq 2$  и не содержащими других функциональных групп. I могут применяться как в парообразном состоянии, так и в виде р-ров в легколетучих инертных р-рителях. Хорошие результаты дает замена I на изотиоизоцианаты и применение их смеси. 100 вес. ч. кремнеземного наполнителя «сантоцел» (уд. поверхность  $> 50 \text{ м}^2/\text{г}$ ) обрабатывают 10%-ным р-ром толудилизоцианата в безводн. толуоле и после испарения р-рителя вальцуют с 200 вес. ч. силиконового каучука, а затем с 10 вес. ч. перекиси бензоила. Вулканизацию ведут в прессформе 2 часа при  $205^\circ$ . Сопротивление разрыву вулканизата  $> 70 \text{ кг/см}^2$ .

Р. Осоват  
63012 П. Наполнители и частицы с ненасыщенной поверхностью и способ их получения. Те-Гротенхёйс (Pigments and particles with unsaturated surface and method of making same. Te Grotenhuis Theodore A.) [The General Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2780612, 5.02.57

При обработке мелкодисперсных частиц наполнителя неперелетными органич. изопианатами (I) значительно повышается органофильность частиц и улучшается их диспергирование в предельных полимерах. I можно применять как в парообразном состоянии, так и в виде р-ров в легколетучих р-рителях, не содержащих гидроксильных, карбоксильных и т. п. групп. Пример. 300 г белой сажи (уд. поверхность  $\geq 80 \text{ м}^2/\text{г}$ ) обрабатывают р-ром аллилизопианата в безводн. толуоле и после испарения р-рителя загружают в шаровую мельницу, куда одновременно добавляют 100 г воды, содержащей 30 г «даксада» (продукт конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида). Полученную водн. дисперсию смешивают с 1800 г 50%-ного латекса, содержащего 5 г ZnO и 1 г S. Анализ латексной смеси после коагуляции и непродолжительного вальцевания указывает на равномерное распределение наполнителя. Пленки латексной смеси после высушивания и вулканизации отличаются повышенной механич. прочностью.

Р. Осоват  
63013 П. Способ получения высокодисперсных неперелетных силикатных наполнителей. Подшус, Су-

хий (Verfahren zur Herstellung von hochdispersen, nicht porösen Kieselsäurefüllstoffen. Podschus Ernst, Suchy Herbert) [Farbenfabriken Bayer A. G.]. Пат. ФРГ 958469, 21.02.57

Для получения наполнителя резиновых смесей с размером частиц 10—100 мк (преимущественно ~ 30 мк) при осаждении кремнекислоты из растворимых солей Si прибавление кислого р-ра прекращают по достижении слабощел. среды (рН 9,5). Остаточную  $\text{Na}_2\text{O}$  замещают на  $\text{CaO}$  при перемешивании и нагревании с водн. р-ром  $\text{CaCl}_2$ . Полученная кремнекислота, содержащая  $\text{CaO}$ , прекрасно фильтруется и промывается.

Л. Херсонская

63014 П. Введение лигнина в синтетический каучук (Incorporation de lignine dans le caoutchouc artificiel) [United States Rubber Co.]. Франц. пат. 1132027, 4.03.57

Смесь 100 ч. СК с 25—75 ч. лигнина получают при добавке к синтетич. латексу (конц-ия 15—35%) щел. р-ра лигнина, выделенного из черных щелоков сульфитного процесса (содержание лигнина 5—25%), и последующей коагуляции 1%-ной муравьиной (или другой) к-той. Процесс проводят в две стадии. Предварительно смешивают 25—75% от общего кол-ва СК со всем лигнином, добавляют при быстром перемешивании к-ту, при этом выпадает мелкодисперсный труднофильтруемый коагулум. После отстаивания и декантации этого продукта к нему добавляют остальное кол-во латекса и при медленном перемешивании, под действием к-ты, оставшейся от первого осаждения (или при добавке нового ее кол-ва), выделяют-ся крупные, легко фильтруемые частицы коагулюма. В смесь можно вводить наполнители.

Н. Рудакова

63015 П. Средство против озонового растрескивания резины. Накагава Кинити. Японск. пат. 2848, 16.04.56

Средство против растрескивания состоит из парафина (П) (применяют белый П с т. пл. 60—70°,  $d_{20}^{20}$  0,8860), 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола (I) (антиоксидант, не изменяющий цвета резины), полиэтилена (ПЭ) (образует прочную морозо- и маслостойкую пленку на поверхности резины) и полиизобутилена (ПИ) (увеличивает мягкость и вязкость, устойчивость к действию щелочей). Компоненты смешивают при повышенной т-ре.

Ю. Ермаков

63016 П. Нанесение узоров черного, желтого или других цветов на поверхность резиновых изделий. Такэхиса Цутому (Мёдзё гому котё кабусики кайся). Японск. пат. 1695, 8.03.56

Для нанесения цветного узора на поверхность резинового изделия в форму для вулканизации вставляют и закрепляют в ней штамп с необходимым узором, изготовленный из Pb, Cu, Cd или их сплавов. В процессе вулканизации (обычно при 150°) S, содержащаяся в резиновой смеси, реагирует с металлом штампа с образованием сульфида; полученный сульфид прочно пристает к поверхности резинового изделия.

Ю. Ермаков

См. также: Латексно-смоляные композиции 62900. Латекс синтетич., отделка тканей 63224. Хлоркаучук 61348, 62959. Полибутиадиен, эпексидирование 62819; озонолиз 60896. СК 62799. Полибутиадиен, поперечные связи 63318. Синтез GR-S и GR-N 61827, 61854. Нитрильный каучук 62905. Силиконовый каучук 62836. Полиизобутилен 61337, 61826, 62795, 62902, 62972; жесткость цепи полимера 63290. Кристаллизация 63291; НК, вязкость р-ров 63276; клеи 61338, 62810, 62846. Сажа 62256—62258. Стиролбутиадиеновые смолы как наполнители 62818; антиоксиданты и пластификаторы 61900, 62881; оазот 61213; шприц-машины 62836,

62837; армирующая ткань 62903; защита от коррозии 62941; снятие электр. заряда с резины 62972; пропитка волокон 63230

## ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор В. А. Деревыш

63017. Современное состояние и перспективы развития промышленности химических волокон. Юе Го-цуй, Хуасяо гунбао, 1957, № 12, 5—16 (кит.)

Описаны известные методы произ-ва вискозного, медноаммиачного и ацетатного волокон, получения исходных мономеров и синтетич. полимеров (полиамидов, полиэтилентерефталата, поливинилхлорида, полиакрилонитрила, политетрафторэтилена) и схемы получения из них волокон. Библиография 12 назв.

63018. Промышленность синтетических волокон в Японии. Йосида (Yoshida Tsuyoshi), Юнго-сэй кагаку кёкай, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 4, 163—173 (японск.)

63019. Современные тенденции в области новых волокон. Сакурада, Сэнъя гэнпо, 1957, 14, № 5, 1—10 (японск.)

63020. Новое волокно зефран. Стантон (Zefran, Stanton G. W.), Text. Res. J., 1957, 27, № 9, 708—712 (англ.)

Волокно зефран получается на основе полиакрилонитрила (I). Для повышения накрашиваемости волокно получают из смеси I и привитого полимера, основная цепь которого построена из акрилонитрила, а боковые цепи из мономера, обладающего повышенным средством к красителям. При небольшой добавке привитого полимера и малой степени его разветвленности удается получить волокно по физ.-мех. свойствам близкое к волокну из чистого полиакрилонитрила, но с повышенной гигроскопичностью и способностью к окрашиванию. Поглощение влаги при 65% относительной влажности достигает 2,5%. Волокно зефран легко окрашивается кубовыми (антрахиновыми) красителями, в то время как волокна из сополимеров акрилонитрила плохо окрашиваются этими классом красителей. Приведены кривые, характеризующие физ.-мех. свойства волокна зефран (диаграммы нагрузка—удлинение, усадка при обработке кипящей водой, поглощение воды), а также данные, характеризующие прочность окрасок. Зефран практически может быть окрашен всеми классами красителей, причем в большинстве случаев получаются прочные окраски. Кроме того, изделия из зефрана в чистом виде или в смеси с шерстью отличаются высокой носкостью и несминаемостью.

А. Пакшвер

63021. Новый полиамид — рилсан. (Бразилия).

Шансель (Uma nova poliamida no Brasil «O rilsan». Chancel Pierre), Engenharia, e quim., 1957, 9, № 6, 1—3 (порт.)

63022. Получение 10,10-наилона из касторового масла. Чэнь Гуань-хуэй, Хуасюэ шицзе, 1958, 13, № 1, 14—17 (кит.)

Подробно изложены методы получения из касторового масла декаметиленамина и себациновой к-ты, условия их поликонденсации с образованием 10,10-наилона (полидекаметиленамид).

В. Д.

63023. Применение инфракрасной спектроскопии для исследования целлюлозы в процессе получения вискоз классическим методом и в аппаратах «ВА» Степанов Б. И., Жбанков Р. Г., Розенберг А. Я., Докл. АН БССР, 1957, 1, № 3, 92—96

Инфракрасные спектры в области 4000—1500 см<sup>-1</sup> исходной целлюлозы и целлюлозы, регенерированной после взаимодействия со щелочью в аппаратах «ВА»



и при классич. методе мерсеризации, одинаковы на всех стадиях процесса. Существенные отличия наблюдаются в области  $1500-1150\text{ см}^{-1}$  и полосы  $910\text{ см}^{-1}$ . Спектр мерсеризованной целлюлозы характеризуется значительным увеличением поглощения в области  $910\text{ см}^{-1}$  (сильное поглощение в этой области наблюдается в спектре диальдегидцеллюлозы) и уменьшением интенсивности полосы  $1430\text{ см}^{-1}$  и в области  $1340$  и  $1325\text{ см}^{-1}$ . Химич. строение мерсеризованной и исходной целлюлоз не идентично, однако окисление первичных гидроксильных групп не обнаружено; высказано предположение о возникновении новых связей типа гемиацетальной. С. Зеликман

**63024.** Полые синтетические волокна с профилированным сечением и шероховатой поверхностью. Брингер (Synthetische vezels met geprofileerd dwarsdoorsnede, nervig oppervlak en lumenstructuur. Böhlinger Hans), Tex, 1958, 17, № 2, 156—158, 160—162 (гол.)

**63025.** Формование волокна из линейного полиэтилена. Уайдигер, Юс, Бродуэлл (Linear polyethylene as a melt spun fibre. Widiger A. T., Youse G. H., Broadwell T. C.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 9, 807—809 (англ.)

Схема произ-ва полиэтиленового моноволокна на оборудовании, применяемом для формования волокна сараи, и свойства этого волокна. А. Волохина

**63026.** О развитии производства синтетического волокна. Ушаков С. Н., Лаврентьева Е. М., Текстильн. пром-сть, 1958, № 3, 51—52

Приведены свойства волокна из поливинилового спирта, рассматриваются преимущества этого волокна перед другими синтетич. и гидратцеллюлозными волокнами, сырьевая база для его произ-ва и целесообразность организации этого произ-ва в СССР.

В. Деревизкая  
**63027.** Технология акрилового волокна (Tecnologia dos acrilicos. M. A. S.), Lanificios, 1958, 8, № 98, 142—142 (порт.)

**63028.** Растворимость алкалицеллюлозы в щелочи. I. Изменения растворимости при получении и предсозревании щелочной целлюлозы из сульфитной бумажной целлюлозы. Клейнерт, Вурм (Alkali solubility of alkali-cellulose. I. Solubility changes in the production and air-aging of alkalicellulose from beech sulphite pulps. Kleinert Theodor N., Wurm Philipp), Tappi, 1956, 39, № 11, 807—812 (англ.)

Изучение растворимости бумажной сульфитной целлюлозы (Ц) во время мерсеризации и при предсозревании щел. целлюлозы (I) показало, что присутствие воздуха в щелочи оказывает заметное влияние на растворимость I в щелочи. Это влияние усиливается при длительном размещивании массы и уменьшается при добавлении в щелочь, напр.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Протекторное действие оказывают гемицеллюлозы, растворенные в щелочи. Присутствие их уменьшает потери  $\alpha$ -Ц из-за растворения в щелочи. Мерсеризация щелочью, содержащей гемицеллюлозы, не только уменьшает растворимость I во время мерсеризации, но и при последующем предсозревании I. Увеличение  $t$ -ры  $> 40^\circ$  резко увеличивает растворимость I даже и в том случае, если мерсеризация производилась в присутствии гемицеллюлоз. Хорошего качества I можно получить при  $20^\circ$ . Вязкость Ц заметно не влияет на растворимость I, но от нее зависит выход готового вискозного волокна. Введение в щел. ванну Fe оказывает сильное деструктурирующее влияние на целлюлозу. Наоборот, железные стенки аппаратуры при мерсеризации практически не влияют на растворимость I, так как они обычно покрываются пленкой нерастворимых в щелочи в-в.

А. Закощиков

**63029.** Поведение мерсеризованной целлюлозы при эмульсионном ксантогенировании. Мигита, Накао, Кудо (Migita Nobuhiko, Nakao Osakazu, Kudo Akito), Санъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds. Japan, 1957, 13, № 7, 447—453 (японск.; рез. англ.)

Линтер, вискозная целлюлоза (Ц) до и после мерсеризации ксантогенировались в эмульсии в условиях, при которых наиболее отчетливо проявляется поведение мерсеризованной Ц в р-ции. Растворимость Ц, значение  $\eta$ , содержание нерастворенной части Ц и вискозы определялись в различное время р-ции.

З. Кринская

**63030.** Нитрация как аналитический метод исследования древесной целлюлозы. VI. Химические и молекулярные свойства вискозных растворов. Еллефсен (Nitration as an analytical tool in the study of wood pulps VI. The chemical and molecular properties of the rayon pulps and their influence upon the filterability of the viscose. Ellefsen Ø.), Norsk skogind., 1955, 9, № 11, 399—406 (англ.; рез. норв.)

Определена фильтруемость вискозных р-ров целлюлозы (Ц), а также полидисперсность вискозных Ц методом фракционного осаждения ацетоновых р-ров нитратов Ц. Показано, что зависимость между реакционной способностью вискозной Ц и ее фракционным составом, не носит общего характера. Все образцы Ц обнаружили большую гетерогенность. Фильтруемость вискозных р-ров, полученных из этих Ц, различна ( $K_w$  от 19 до 80). Ц с лучшей фильтруемостью ( $K_w = 19$ ) содержит наибольшее кол-во (28,2%) фракций со степенью полимеризации  $> 2000$ . Математич. обработка результатов фракционирования, в частности, определение величины  $\alpha$ , характеризующей наличие низкомолекулярных или высокомолекулярных примесей, не согласуется с данными по фильтруемости. Хроматографич. анализ продуктов полного гидролиза исследуемых Ц не обнаружил различия между ними. Эти Ц содержали 90—92% глюкозы, 6—7% маннозы и 2—3% ксилозы. Часть V см. РЖХим, 1957, 10028.

А. Яшунская  
**63031.** Полный анализ вискозы. Вронский (Cal-kowita analiza wiskozy celulozowej. Wronski Mieczyslaw), Zesz. nauk. Univ. łódz., 1957, Ser. 2, № 3, 159—165 (польск.; рез. русск., англ.)  
Из вискозы осаждают ксантогенат целлюлозы (I), насыщ. р-ром NaCl. В фильтрате фотометрически определяют  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CS}_4$ .  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  определяют прямым йодометрич. титрованием, NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — ацидиметрически. Конц-ию I находят по разности кол-ва йода, пошедшего на титрование исходной вискозы и фильтрата. Полный анализ длится  $\leq 20$  мин.

Э. Нетхан

**63032.** Ацетатное волокно и его крашение. Ямада, Тайдзин таумусу, 1957, 27, № 3, 26—31 (японск.)

**63033.** Искусственные белково-пектиновые волокна и их количественный анализ. Киррет (Tehisli-kest valkstekstiiliindainettest ja nende kvantitatiivsest analüüsist. Kurre O.), Tehnika ja tootmine, 1957, № 11, 16—18 (эст.)

**63034.** Сухая и мокрая термообработка искусственного волокна. Мукояма, Цуда (Mukoyama Sadataka, Tsuda Yoshizo), Korō kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 7, 934—936 (японск.)

**63035.** Винилиденное штапельное волокно. «Саран», Косан гаппо, Japan Chem. Fibres Monthly 1957, 10, № 3, 28—32 (японск.)

**63036.** Микроскопическое исследование химических волокон. Бобет (Kémiai szálak mikroszkópiái azo-

nositása, illetve kimutatása. Bobeth W.), Magyar textiltechn., 1958, 10, № 1-2, 10-16 (венг.)

**63037.** Новый метод идентификации найлона с помощью растворов фукуина. Ито (Ito Kaname), Korō kaaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 9, 1207-1208 (японск.)

**63038.** Радиальное распределение пентозанов в одиночной нити искусственного волокна. Окадзима, Цуяма (Okajima Saburo, Tsuyama Setsuya), Korō kaaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 1072-1075 (японск.)

**63039.** Метод колориметрического определения малых количеств кальция и магния в ацетатных волокнах. Такаяма (Takayama Yuji), Korō kaaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 764-766 (японск.)

**63040.** Переработка волокна перлон с использованием системы хлопкопрядения. Мей (Perlonszál feldolgozása pamutfonó eljárással. Mey Walter), Magyar textiltechn., 1957, № 5-6, 216-221 (венг.)

Анализируются возможности переработки волокна перлон различных номеров с различными физ.-мех. показателями и степенью крутки в смеси с хлопком и вискозой. Приводятся тройные диаграммы зависимости различных свойств пряжи от состава, замены номера, величины крутки и указывается способ определения оптимальных показателей при составлении смесей. Э. Натхан

**63041.** Исследование процесса прядения вискозного шелка на машинах, работающих непрерывно, типа Нельсон и ВПЗ. Рознер (Studium nad przędzeniem jedwabiu wiskozowego na maszynach pracujących systemem ciągłym typu Nelson i WP3. Rosner T.), Przem. chem., 1957, 13, № 8, 471-474 (польск.)

Начало см. РЖХим, 1958, 34589.

**63042. П.** Получение сополимеров акрилонитрила с высоким средством к красителям. Бир, Кюхлер, Гамп (Verfahren zur Herstellung farbstoffaffiner Acrylnitrilpolymerisate. Bier Gerhard, Küchler Leopold, Gamp Hans) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brünig]. Пат. ФРГ 1006614, 17.10.57

Для получения сополимеров акрилонитрила с высоким средством к красителям получают сополимеры акрилонитрила с винилхлоридом, винилбромидом или β-галогенэтиловыми эфирами акриловой к-ты или ее α-замещенных. Эти сополимеры обрабатывают в-ами основного характера, содержащими N. Для этой цели пригодны первичные, вторичные или третичные амины, напр., пиридин или пиперидин. Сорбция кислотных красителей сополимерами после обработки аминами повышается с 10 до 70-90% от веса красителя в красильной ванне. А. Пахшвер

**63043. П.** Полимеризация мономерных лактамов. Линч (Polymerization of monomeric lactams. Lynch Ridgeway T.) [American Enka Corp.]. Пат. США 2735840, 21.02.56 (англ.)

Способ непрерывного произ-ва высокомолекулярных волокнообразующих линейных полиамидов состоит в том, что нагревают в условиях полимеризации расплав мономерного лактама (капролактама), образующий неперемешиваемый слой жидкости, непрерывно текущий вдоль горизонтальной спиральной зоны полимеризации. Полученный полимер перетекает из зоны полимеризации в разгрузочную зону через жидкостный затвор, запирающий в котором осуществляется избытком полимера. В верхней части затвора создают относительно глубокий вакуум для

полного удаления низкомолекулярных компонентов и воды; очищ. полиамид выводят из аппарата и продавливают через фильеру, получая волокно.

**63044. П.** Непрерывная полимеризация лактамов. Шренк (Continuous polymerization of monomeric lactams. Schrenk Hans Alwin) [American Enka Corp.]. Пат. США 2735839, 21.02.56 (англ.)

Способ непрерывного произ-ва высокомолекулярного полиамида нагреванием лактамов (капролактама) состоит в том, что лактам в расплавленном состоянии течет в горизонтальном направлении по обогреваемому открытому сверху спиральному каналу, последовательные части которого разделены общей стенкой; канал расположен в закрытом реакторе. Высоту уровня жидкости в канале и т-ру регулируют таким образом, что в конце канала выделение газов и паров, в том числе паров воды и лактама, в основном прекращается. Далее полимер пропускают в вертикальную разгрузочную зону, заполненную относительно большой массой расплавленного полимера при т-ре иной, чем т-ра полимеризации, и выгружают из названной зоны высокомолекулярный полимер с хорошей способностью к прядению, несмотря на возможные колебания в скорости подачи мономера или выгрузки полимера. В. Пахомов

**63045. П.** Получение синтетических волокон. Суяма, Хата, Исии (Suyama Hidenari, Hata Ikuzo, Ishii Masao) [Синко реион кабусики кайс]. Японск. пат. 7360, 14.10.55

Прядением смеси поливинилового спирта и омыленного сополимера, полученного из винилацетата и производных акриловой к-ты (напр., метил- или этилакрилата, метил-α-хлоракрилата или метилакрата), получают волокна; р-р обладает отличной способностью к коагуляции. Содержание COOH-групп по отношению к OH-группам в смеси составляет всего 6%. Напр., 13%-ный р-р в ацетоне 600 г сополимера 50:50 винилацетата и метилакрата полностью омыляют 2 экв NaOH. 10%-ный водн. р-р омыленного осадка смешивают с 25%-ным водн. р-ром поливинилового спирта, причем кол-во омыленного сополимера составляет 15% от поливинилового спирта. Полученную в результате смешения эмульсию осветляют добавлением 0,5 экв H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на COOH-группу и выпрадают (конц-я 13%) в водн. р-р Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (420 г/л) при 60°. Полученное волокно вытягивают в 5 раз, обрабатывают на горячих вальцах 40 сек при 210° и затем формилируют 30 мин. при 60° обработкой водн. р-ром, содержащим 20 ч. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 ч. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 5% CH<sub>2</sub>O. Полученные волокна отличаются хорошей окрашиваемостью; имеют денье 4,3; прочность в сухом и мокром состоянии 4,1 и 3,7 г/денье, соответственно; удлинение в сухом и мокром состоянии 26,4 и 20,8%, соответственно. Э. Тукачинская

**63046. П.** Обработка волокон и пленок из поливинилового спирта. Ясава, Осава, Мацуока, Сато, Косима (Yazawa Shoei, Ozaawa Toshio, Matsuoka Kozo, Sato Wataru, Kojima Shigezo). Японск. пат. 8288, 16.11.55

Волокна и пленки из поливинилового спирта, полученные по мокрому способу прядения, имеют тонкую структуру в поверхностном слое, но губчатую во внутренних слоях. После промывки от прядильной ванны водой волокна и пленку помещают в коагулирующую ванну или сухую атмосферу, нагретую до > 60° (напр. до 100°). В результате термообработки губчатая структура плавится; затем проводят обычную термообработку и ацетилизацию. Полученные волокна хорошо окрашиваются; пленки сохраняют прозрачность во влажном состоянии. Э. Тукачинская



63047 П. Способ ускорения предсозревания щелочной целлюлозы. Рыбickий, Вейнер, Кона, Ретке (Sposób przyspieszania dojrzewania alkalicznej celulozy. Rybicki Zbigniew, Wejner Eugeniusz, Kona Miraslaw, Reszke Feliks) [Łódzkie Zakłady Włókien Sztucznych]. Польск. пат. 37714, 30.08.55

Ускоренное предсозревание щел. целлюлозы (I) осуществляется путем ее обработки водяным паром в атмосфере воздуха так, чтобы т-ра реакционной массы достигала 50—65°. Оптимальная т-ра предсозревания 58°, степень предсозревания и продолжительность процесса зависят от исходной целлюлозы. Выравнивание т-ры и окончание предсозревания I происходит в смесителях при постоянной т-ре в течение 3—6 час. Напр., I, полученную из целлюлозы с исходной вязкостью 22 *спуз*, с содержанием  $\alpha$ -целлюлозы 24—25%, обрабатывают водяным паром при 65°, измельчают в шаровой мельнице, перемешивают в смесителе, снабженном водяной рубашкой для достижения т-ры I 58°, и загружают в ящики для предсозревания. Через 4 часа I имеет вязкость 5 *спуз*. Фильтруемость вискозы, полученной из I, приготовленной этим способом, и прочность полученного волокна выше, чем при применении обычных методов предсозревания I.

Э. Натхан  
63048 П. Метод и аппаратура для регенерации и очистки сероуглерода из промывных вод вискозного производства. Эссельман, Майер, Миббах (Verfahren und Vorrichtung zur Wiedergewinnung und Reinigung von Schwefelkohlenstoff aus Viskosewaschwässern. Esselmann Paul, Maier Walter, Miebach Hellmut) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 762003, 23.07.57

Метод регенерации и очистки  $CS_2$  (I), получаемого при промывании горячей водой свежесформованного вискозного волокна, состоит в том, что пары, содержащие I, собирают в резервуарах с водяными затворами, пропускают через холодильник, где I отделяется, при этом осаждаются элементарная S. После отделения серы, воды и таких плохо конденсируемых газов как  $H_2S$  I промывают р-ром NaOH и водой. Осаждение S проводят в длинной трубке, конденсация паров осуществляется в одном или двух последовательно соединенных холодильниках. После отвода конденсирующихся газов жидкий I собирают в аппарате, защищенном от доступа воздуха, затем отделяют от воды и промывают обычным образом. Вода после отделения S конденсируется в обратном холодильнике, I совместно с такими газообразными продуктами как  $H_2S$  поступает во второй холодильник, в котором I полностью конденсируется, а не конденсирующиеся газы удаляются. Резервуар, снабженный водяным затвором, целесообразно соединить с помощью U-образной трубки с холодильником, который связан с обратным холодильником, нижняя часть которого заполнена кольцами Рашига, а верхняя часть охлаждается водой. При прохождении этих холодильников конденсируется большая часть водяных паров, которые стекают в ванну для промывки. Далее в более мощном холодильнике конденсируются все способные конденсироваться газы и отделяются от не конденсирующихся газов. Дальнейшая промывка и очистка I происходит как обычно.

С. Зеликман

63049 П. Растворы декстрана. Хайлер (Dextran solutions. Hiler Malvern J.) [The Commonwealth Engineering Co.]. Пат. США 2787518, 2.04.57

Продукт, пригодный для аппретирования текстиля, отделки бумаги и изготовления искусств. волокна и пленки, получают обработкой 5—15% р-ра природного или гидролизованного декстрана, насыщ. водн.

р-ром  $BF_3$ . Из полученного р-ра формуруют нити и пленки в осадительную ванну, содержащую воду или водн. р-р NaOH. Напр., газообразный  $BF_3$  пропускают в охлажденную воду до получения насыщ. р-ра (200 ч.  $BF_3$  на 100 ч. воды), затем р-р фильтруют и 100 ч. р-ра смешивают с 5 ч. тонкораздробленного и растворенного в воде декстрана при  $\sim 20^\circ$  в течение 15 мин. Смесь продавливают через фильеры в водн. ванну с т-рой 40—60°. Получают прозрачную нить. Возможно применение и гидролизованного водорастворимого декстрана с мол. в. 20 000—200 000.

Н. Баканов

63050 П. Обработка волокон и пленок комплексными хромовыми соединениями для придания им антистатических свойств. Кингерли (Organic shaped structures coated with werner-type chromium compounds and method of making the same. Kinglerley Richard W., Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2745770, 15.05.56

Волокна, пленки и другие изделия из гидрофобных полимеров обладают малой гигроскопичностью и большим электр. сопротивлением, свыше  $400\,000 \times 10^8$  ом. Для снижения электр. сопротивления на поверхность волокон или пленок с одной стороны наносится тонкий слой органич. комплексного соединения Cr, благодаря чему электр. сопротивление снижается, напр., для пленок из полиэтилентерефталата с  $10\,000\,000 \times 10^8$  ом до  $5000 \times 10^8$  ом. В качестве примеров приводятся р-р 0,157 г *n*-нитрофенилацетохромхлорида в 78,9 г этилового спирта и р-р 0,156 г комплексного соединения  $CrCl_3$  с *n*-нитробензойной к-той и 1,0 г смачивателя в 100 г воды.

А. Пакшвер

63051 П. Шнуры, веревки, канаты и тросы из полиамидной пряжи низких номеров и полиамидного моноволокна. Кейль, Рейхель, Крюгер (Schnüre, Leinen, Seile und Taue aus Polyamid-Grobarn und Polyamid-Draht. Keil Erhard, Reichel Harry, Krüger Heinz). Пат. ГДР 13266, 27.05.57

При получении шнуров, веревок, канатов и тросов из полиамидов внутренняя часть отдельных шнуров изготавливается из полиамидной пряжи низкого номера, внешняя поверхность шнура — из полиамидного моноволокна, при этом внешняя часть шнура может получаться путем накручивания или сдвигания полиамидного моноволокна.

С. Зеликман

См. также: Искусственный шелк, гетерогенное нитрование 63194. Спектры целлюлозы, поляризационные И-К 63261. Виньоновые волокна, ИК-спектры 63262. Высокопрочное волокно, кристаллич. структура 63286. Определение акрилонитрила 60710

## ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор А. П. Хованская

63052. Химическая окорка. Майлс, Джарвис (Chemical treatment of trees. Myles D. V., Jarvis B. E.) [Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 6, 177, 179—180, 182, 184—185, 187, 190, 192, 194—195 (англ.)]

Обработка деревьев на корню р-рами мышьяковистых солей облегчает окорку и ускоряет процесс высушивания древесины (Д). Опыты в производственном масштабе проводятся в Канаде (с 1954 г.). На лесосеке, состоящей из 50% ели, 44% сосны и 6% лиственных (главным образом тополь) в июне-июле на поверхность окольцованных деревьев наносят водн.

р-р мышьяковистокислого натрия (содержащего  $\sim 480$  г/л  $As_2O_3$ ) с добавкой красителя и иногда соединения, отпугивающего животных. Наилучшие результаты получены для хвойных, полностью засыхавших к следующему лету после обработки; у сосны *Pinus banksiana* Lamb. кора легко снималась вручную, а часто полностью отпадала в процессе рубки и транспортировки. Окорку на барабанных корообдирках химически обработанной Д возможно производить при  $t$ -рах ниже  $0^\circ$ . Хим. обработка уменьшала вес  $1 \text{ м}^3$  Д на 35—56 кг. Попытки замены  $As_2O_3$  другими ядохимикатами не дали положительных результатов. Описаны применяемая при хим. обработке аппаратура, методы работы, техника безопасности; приведены экономич. подсчеты. Н. Рудакова

**63053. Современные древесно-массные заводы.** Клемм (How some typical modern grinder rooms are arranged. Klemm K. H.), Paper Trade J., 1957, 141, № 46, 57—58 (англ.)

Приводятся три схемы расположения оборудования на современных древесно-массных з-дах производительностью 450, 570 и 390 т/сутки. А. Попов

**63054. О качестве древесной массы.** Клемм (The problem of groundwood quality. Klemm K. H.), Paper Trade J., 1957, 141, № 48, 40—41 (англ.)

Разбирается вопрос о качестве древесной массы (ДМ) в зависимости от требований к качеству бумаги, в композицию которой входит ДМ. Приводится классификация ДМ, предложенная Брехтом и Зюттингером и делящая ДМ на 9 классов в зависимости от механич. показателей и наличия в ней крупных частиц, волокна и мелочи. См. также РЖХим, 1958, 16477. А. Попов

**63055. Опыты по получению химической древесной массы для газетной бумаги.** Бялоблочки, Борнинский (Doświadczenia z próbnej produkcji ścieru chemicznego przeznaczzonego na papier gazetowy. Białobłocki Bolesław, Borniński Jan), Przegl. papiern., 1957, 13, № 12, 376—378 (польск.)

Пропаривание древесины производили в р-ре  $Na_2SO_3$  и  $NaHCO_3$ , взятых в отношении 4:1. Принятое разложение в 1-й стадии пропитки 550 мм рт. ст. Во 2-й стадии р-р вводили при  $70^\circ$  под давл. 11 атм, пропаривали при  $135^\circ$  в течение 4 час., затем следовала 2-кратная промывка водой. Производительность дефибрера возрастала при этом вдвое. Хим. древесную массу размалывали одновременно с целлюлозой до  $54^\circ$  Ш. Р. Газетная бумага (ГБ), сделанная из композиции, состоящей из 30% хим. древесной массы, 60% белой древесной массы и 10% целлюлозы, имела показатели механич. прочности выше, чем ГБ из обычной композиции (18% целлюлозы и 82% белой древесной массы), прочность на разрыв 3400 м (в продольном направлении) против 2800 м и на излом 12 против 6. Экономия целлюлозы в этих условиях составляет  $\sim 9$  т на 100 т ГБ. Е. Гурвич

**63056. Термообработка древесных волокон.** Иосино (Yoshino Isamu) Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, 11, № 114, 2—6 (японск.)

**63057. Диаграмма Росса как вспомогательное средство для изучения технологического процесса производства целлюлозы и полуцеллюлозы.** Финкель (Diagrama Ross, un auxiliar prețios în studiul proceselor tehnologice pentru obținerea celulozelor și pastelor semichimice. Finkel M.), Celuloză și hirtie, 1958, 7, № 3, 87—90 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Диаграмма Росса служит для объяснения данных, полученных при произ-ве целлюлозы, когда в серии опытных варок изменяется один параметр. Приведе-

ны объяснения построения диаграммы Росса и примеры ее практич. применения. Из резюме автора **63058. Лабораторные исследования диспергирующего действия фосфатов на смолы.** Мак-Юан, Беймлер (Laboratory investigation of pitch dispersing action of phosphates. McEwan Gilbert J., Beimler Richard P.), Paper Mill News, 1958, 81, № 3, 19—20, 22—23 (англ.)

В лабор. условиях исследованы различные фосфаты (триполифосфат Na, SQ-фосфат и (6-метафосфат Na) в качестве диспергантов смол, создающих смоляные затруднения при произ-ве целлюлозы, и способы удаления смоляных отложений. Эффективность их действия зависит от числа атомов фосфора в цепи. Наиболее эффективно действие 6-метафосфата-Na и менее эффективно действие триполифосфата-Na. Приведена методика проведения опытов. Для заводских целей рекомендуется триполифосфат натрия, как наиболее доступный по цене. Е. Гурвич

**63059. Производственные опыты получения бумаги и картона из тростника, произрастающего в дельте Волги.** Ихельзон С. М., Сб. тр. Укр. н.-и. ин-т целлюлозы и бум. пром-сти, 1957, вып. 1, 5—27

Тростник (Т), произрастающий в дельте Волги, по основным химич. показателям и характеру волокна мало отличается от среднеазиатского и от озимой соломы хлебных злаков. Подтверждена возможность непрерывной варки Т для получения полуцеллюлозы и целлюлозы. Выход полуцеллюлозы в зависимости от способа варки составляет 50—55% и белой целлюлозы 32,3—33,2% от исходного сырья. Из примененных в опытах способов варки натронного, сульфатного, моносulfитного и моносulfитносульфатного, наиболее перспективны два последние. Из полученных полуфабрикатов можно изготовить писчую, печатную, тетрадную, упаковочные бумаги; тарный, прокладочный, чехмоданный картон, а также волокнистые плиты. Из резюме автора

**63060. Одновременное производство сахара и бумажной массы из сахарного тростника.** Васкес (Produção simultânea de açúcar e polpa de papel de cana de açúcar sem recursos de materiais externos. Vásquez E. Antônio), Brasil açucareiro, 1956, 48, № 4, 61—68 (порт.)

Приведена схема процесса одновременного получения из сахарного тростника сахара и целлюлозы. Доказано экономич. преимущество описываемого способа для условий Кубы и Бразилии. М. Нагорский

**63061. Исследование тополевой древесины.** Валькенхорст (Untersuchungen an Pappelholz. Walckenhorst R.), Holz-Zbl, 1956, 82, № 124, 1507—1509 (нем.)

**63062. Применение тополя для получения целлюлозы.** Кларк (The use of cottonwood for pulp. Clark D. J.), Tappi, 1957, 40, № 1, A133—A135 (англ.)

Древесина тополя (Т), произрастающего на Западе (США), является удовлетворительным сырьем для произ-ва целлюлозы. Основное преимущество этой древесины — быстрый рост. Для произ-ва газетной бумаги применяют композицию, состоящую из 60% древесной массы Т, 10% полуотбеленной сосновой крафт-целлюлозы и 30% крафт-целлюлозы Т. А. 3.

**63063. Использование отходов лесопиления на сульфат-целлюлозном заводе.** Медоуз (Use of chips from sawmill waste at Crossett. Meadows Jack E.), Paper Trade J., 1957, 141, № 48, 34—35 (англ.)

Приводятся опыт успешного использования щепы — отходов лесопиления (ЩЛ). Описаны ж.-д. и водные транспортные средства (дальность перевозок до 450 км), разгрузочные приспособления и внутризаводской транспорт. Сортировку ЩЛ осуществляют на вибрационном грохоте типа CA-2514 на з-де потре-



бителе, крупные отходы доизмельчают на молотковой дробилке. Установлены технич. условия на ШЛ, ограничивающие наличие мелочи (проходит через сито с отверстиями 3,2 мм)  $\geq 1,5\%$ , крупных частиц (задерживается на сите с отверстиями 25 мм)  $\geq 5,0\%$ , коры  $\geq 1,0\%$  и на породу древесины — сосна. Приводится средний анализ ШЛ (в скобках те же данные для заводской щепы): на сите 25 мм — 4,3 (4,4); 25—19 мм — 15,4 (24,1); 19—12,7 мм — 37,5 (39,6); 12,7—3,2 мм — 41,4 (31,3); мелочь — 1,4 (0,6); влага — 49,8 (51,2); кора — 1,4 (0,5). В настоящее время ШЛ на 30% покрывает потребность целлюлозного з-да в древесине.

А. Попов

63064. Волокна из *Cocos Nucifera* и *Cycas Rumphill*. Хёпнер (Faserstoffe aus Cocos und Cycas. Höpner Theodor), Das Papier, 1957, 11, № 21-22, 498—500 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучены волокна указанных пальм. Приведены средняя длина волокна, выход, продолжительность помола, жирность в ШР, разрывная длина и др. Волокна *Cycas Rumphill* могут быть сырьем для получения хорошей целлюлозы.

А. Закопчиков

63065. Целлюлозное волокно в зависимости от вида растений. Хёпнер (Zellstofffaser und Pflanzensystem. Höpner Theodor), Das Papier, 1957, 11, № 11-12, 229—237 (нем.; рез. англ., франц.)

Для выявления и изучения новых источников волокнистого сырья исследованы некоторые, преимущественно тропич. растения; варки вели по сульфатному способу в возможно однородных, мягких условиях; полученное волокно размалывали и изготовляли пробные отливки. Приведены названия растений (в скобках даны: средняя длина волокна в мм, выход в %, продолжительность помола в мин., жирность в ШР, разрывная длина в км): *Nipa fruticans* (1,3; 34; 15; 63; 8,6); *Dracaena draco* (2,7; —; 30; 69; 7,4); *Pinus Mercusii* (4,1; 47,4; 100; 65; 6,9); *Pinus insularis* (4,1; 47,8; 95; 62; 6,7); *Araucaria Brasiliensis* (4,9; 49,3; 120; 84; 8,3); *Agathis loranthifolia* (6,1; 44,6; 100; 64; 8,1); *Agathis Borneensis* (5,9; —; 60; 57; 6,3) (для последних трех видов может успешно применяться сульфитная варка); *Alsephila Australis* (волокнистая часть) (1,50; —; —; —; 3,6); *Orthotrichum* (0,5; —; —; 61,5; 7,1).

А. Попов

63066. Автоматическое регулирование процесса сульфитной варки на Приозерском целлюлозном заводе. Солюс Н. Г. В сб.: Автоматика и новая техн. в произ-ве сульфитн. целлюлозы. М. — Л., Гослестбумиздат, 1957, 112—121

Приведены результаты опытов по автоматизации процесса сдувок из варочных котлов, автоматизации процесса подачи пара в варочный котел и регулирования т-ры в варочном котле, а также схемы: а) автоматизации сдувок из варочных котлов, б) подвода пара к варочному котлу и в) оборудования котла для автоматизации варки. Автоматизация сдувок стабилизировала показатели качества небеленой целлюлозы, улучшила работу регенерационной системы и сократила потери  $SO_2$  в атмосферу. Установлено сокращение расхода пара на варку, улучшение условий варки целлюлозы, и в особенности условий пропитки щепы. Равномерное потребление пара снизило его колебания в паровой магистрали. Стабилизация давления в котле обусловила равномерную подачу пара в котел и, следовательно, более равномерный прогрев щелока в котле. Полного сближения кривых изменения т-ры щелока в котле в различных его точках достигнуто не было. Разница в т-ре щелока в различных участках котла составляла 10—15°. Для достижения этой автоматизации нагрева щелока рекомендуется использование регуляторов расхода пара и установле-

ние двух этапов расхода (заварка и подъем т-ры щелока до конечной заданной величины).

А. Хованская

63067. Увеличение концентрации РВ в щелоке при частичной варке щепы в парогазовой фазе. Копанцев М. М., Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 3, 15—17

Приведены результаты варок со сверхглубоким перепуском щелока (Щ), в результате чего часть щепы варилась в парогазовой фазе. Конечная т-ра варки 136°. При режиме варок заварка 2 часа 20 м., пропитка при 105° с последующим перепуском 2 часа 45 м., подъем до конечной т-ры (142°) 3 часа 40 м. и доварка при 142° 40 мин.; при содержании в варочной к-те 6,3%  $SO_2$  и 0,87% CaO и в перепуске Щ 1,68%  $SO_2$  и 0,22% CaO, содержание редуцирующих в-в (РВ) в Щ увеличено до 6,7—7,2%. Сделан вывод, что варки с перепуском Щ 40—50% по отношению ко всей жидкости, закачиваемой в котел, являются наиболее эффективными для улучшения технико-экономич. показателей сульфитно-спиртового произ-ва. Содержание РВ в Щ из котла может быть доведено до 4—5% и выше при условии многоступенчатого совершенного отбора, а в Щ, переданном на з-д, до 3—4%. Повышение содержания РВ в Щ значительно снижает расход пара на 1 дл спирта и прочие эксплуатационные расходы и материальные затраты. Существующее оборудование может быть использовано без особых изменений.

А. Хованская

63068. Дополнительное испарение (парообразование) при открывании варочного котла. Кнопф (Warum gibt et «Nachverdampfungen» beim Öffnen von Zellstoffkochen? Knopf Erich), Das Papier, 1956, 10, № 3-4, 49—52 (нем.; рез. англ., франц.)

При произ-ве сульфитной целлюлозы в момент открывания верхней крышки котла наблюдается явление «дополнительного испарения» (И), сопровождаемое выбрасыванием горячей массы через верхнюю горловину котла и иногда приводящее к несчастным случаям. Рассмотрены физ. основы И. Для предупреждения И рекомендуется после отбора из котла используемого варочного щелока (до открывания котла) вводить в него промывную воду.

М. Белецкая

63069. О различной растворимости твердых лигно-сульфонатов при сульфитной варке целлюлозы. Розенбергер Н. А., Цзачжи гун-е, 1958, № 2, 20—23, 43 (кит.)

Перевод. С. РЖХим, 1958, 34619.

63070. Влияние сушки на вискозную целлюлозу. III. Славик, Магдалик (Vplyv sušenia na viskózu celulózu, III. Diskusia. Slávik Ivan, Magdalík Miroslav), Papír a celuloza, 1957, 12, № 6, 121—123 (словацк.; рез. русск., нем., англ.)

Обсуждение результатов исследования по вопросу влияния сушки на характеристику вискозной целлюлозы. На характеристику целлюлозы влияет не только сушка, но и ее состояние перед сушкой. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 41829.

А. Х.

63071. Буковая целлюлоза. Ее изготовление и использование в производстве бумаги. Тенеску (La pâte de hetre. Sa fabrication et ses emplois en papeterie. Tenescu Sergiu), Papier, carton et cellulose, 1957, 6, № 4, 109—114 (франц.)

Описывается произ-во целлюлозы из буковой древесины варкой по сульфитному способу с последующей многоступенчатой отбелкой. Варка буковой древесины производится крепкой к-той (7%  $SO_2$  и 1,2% CaO) в течение 7 час. при т-ре, не превышающей 135°.

М. Нагорский

63072. Крафт-целлюлоза. Ветштейн (Kraftzellulose. Wettstein Rudolf), Neue Zürcher Ztg., 1956, 3, Mai, № 121, 10—11 (нем.)

Описан вступивший в строй з-д «Cellulose du Rhône», рассчитанный на ежегодный выпуск белевой целлюлозы эспарто 20 000 т и древесной сульфатной целлюлозы 45 000 т. Приведены основные данные об оборудовании и технологич. процессе. Основные операции (варка, отбелка и т. д.) ведутся непрерывным способом.

М. Белецкая  
63073. Расширение сульфат-целлюлозного завода целлюлозно-бумажного комбината в Камасе (Kraft mill expansion at Camas celimaxed by CZS new bleach plant.—), Paper Trade J., 1957, 141, № 36, 44—46 (англ.)

С пуском новой отбельной установки закончено расширение сульфат-целлюлозного з-да. Приведена краткая характеристика дополнительно установленного на з-де оборудования. Суточная производительность (в т) отбельного цеха достигнет 885, а всего комбината по полуфабрикатам 1150 (сульфатной 700, сульфитной 380, древесной массе 70).

А. Сафьян  
63074. Изучение процесса выделения составных частей из древесины сосны при сульфатной варке методом непрерывного пропускания щелока. Ильнер, Эстберг, Стокман (A study of the removal of the constituents of pine wood in the sulphate process using a continuous liquor flow method. Illner Sven, Östberg Karl, Stockman Lennart), Svensk. papperstidn., 1957, 60, № 21, 795—802 (англ.; рез. шведск., нем.)

В целях возможного повышения выхода целлюлозы (Ц) изучался процесс делигнификации и растворения наиболее важных углеводов (У) древесины сосны при сульфатной варке. Метод непрерывного пропускания щелока устраняет осаждение на волокно в-в, уже перешедших в р-р. Условия варки: размер щепы 1—2 мм, содержание  $\text{Na}_2\text{S}$  10 г/л,  $\text{NaOH}$  0, 10, 20 и 35 г/л, подъем т-ры до 170° 3 часа. Древесина содержала 29,2% лигнина (Л), углеводная фракция состояла из (в %): глюкоана (I) 67,3, маннана (II) 17,8 и ксилана (III) 10,8. Выводы из опытов: 1) выход Ц в значительной степени зависит от конц-ии щелочи в начальной (до 100°) и конечной (свыше 160°) стадиях варки; выход пригодного для переработки волокна был > 50%; 2) удаление Л в пределах до 150° мало зависит от конц-ии щелочи, в отличие от более высоких т-р, когда эта зависимость резко выражена. Заметное снижение содержания Л начинается тогда, когда ~ 20% У уже перешло в щелок; далее удаление Л и У идет параллельно; 3) растворение II практически не зависело от конц-ии щелочи; в интервале 100—125° ~ 50% II перешло в р-р; последние 20% II оказались очень устойчивыми; даже после 2-час. варки при 170° с 3,5%-ным р-ром  $\text{NaOH}$  в Ц оставалось 6% II; 4) растворение III в значительной степени зависит от конц-ии щелочи и т-ры. В Ц, полученной с 2%-н 3,5%-ным р-ром  $\text{NaOH}$ , содержалось 2—3% III, по-видимому, весьма устойчивого к варке; 5) выход I по крайней мере в конечной стадии варки показателен для выхода Ц. Методом хроматографии на бумаге было определено содержание У в отработанном щелоке после варки с 3,5%-ным р-ром  $\text{NaOH}$ . I + галактан был обнаружен в значительных кол-вах на протяжении всей варки; макс. конц-ия была в первых фракциях и в интервале ~ 130 до 170° (1 час). Содержание III было незначительно до 100°, затем повышалось и достигало максимума в интервале 150—170° (1 час). Разрушение растворенного II было настолько интенсивно, что содержание его в щелоке оказалось незначительным. Авторы делают варку на 2 периода: первый, простирающийся до т-ры 140°, когда начинается заметное растворение Л; к этому моменту расход  $\text{NaOH}$  составляет ~ 8% от древесины (или 50% всего потребного кол-ва); 20—25% дре-

весины перешло в р-р (смола, 25% Л, 65% II, 20% III и 10% I). 2-й период охватывает самый процесс делигнификации; 30—35% древесины переходит в р-р (в том числе 65% Л, 15% II, 50—60% III и 10% I); на растворение Л расходуется 3%  $\text{NaOH}$  и на У 5%. Исходя из процессов растворения, мы должны были бы получить Ц с выходом ~ 45% и с содержанием (в %): Л 5, II 7—8, и III 4,6. Таким образом предохранить от растворения У древесины и повысить выход Ц путем применения низкоконтентрированных щелоков и при макс. т-ре 170° не представляется возможным.

А. Попов  
63075. Исследование жирных кислот основной древесины и таллового масла. Часть II. Процесс индуцированного смещения двойной связи в положении С<sub>9</sub>. Каяние (Investigations on the fatty acids of pine wood and tall oil. II. Process induced dislocation of the C<sub>9</sub>-double bond. Kajanpe Paavo), Paperi ja puu, 1957, 39, № 9, 417—420, 422 (англ.)

Двойные связи жирных к-т сосны (главным образом, олеиновой (I) и линолевой (II)) в результате самоокисления и под влиянием сульфатной варки смещаются. Для доказательства метиловые эфиры к-т окисляли перманганатом и полученным 2-основным к-ты разделяли методом частичной хроматографии на силикагеле, с последующим титрованием алюата 0,05 н. КОН. В образцах I и II, при самоокислении наблюдалось смещение двойных связей (ДС) из положения С<sub>9</sub> в С<sub>8</sub>; после обработки в автоклаве в условиях, воспроизводящих сульфатный процесс, у I в положении 8 смещалось 7,5% ДС.; у II — 9%, а в положении 10 7,5%. В жирных к-тах, выделенных из свежесрубленной древесины, а также из щепы для варки целлюлозы обнаружено наличие изомеров с ДС в положениях 8 и 10. В ядре свежесрубленной древесины в отдельных случаях наблюдались ДС в положении 11. Жирные к-ты таллового масла представляют собой сложную смесь изомеров I и II; в положениях 7—8 расположено 1,5—4,0% ДС, в положениях 8—9 — 6,0—14,0%, в положениях 9—10 — 77,0—85,5%, в 10—11 — 3,0—5,5%; в 11—12 ~ 2%, в 12—13 < 1%. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 42951. Н. Рудакова

63076. Новый способ производства целлюлозы из соломы. Швенцон (Ein neues Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus Stroh. Schwenzon Konstantin), Chem. Technik, 1956, 8, № 9, 520—527 (нем.)

Солому (С) хлебных злаков намечено перерабатывать на небольших целлюлозных з-дах с суточной производительностью 8—9 т при 3-сменной работе (13 рабочих). З-ды организуются на местах для устранения перевозки С. Описано необходимое для мелких з-дов оборудование и технология произ-ва. В результате проведенных исследований предлагается варить С с р-рами КОН или смесью КОН +  $\text{K}_2\text{S}$  (конц. щелока 20—22,5%). Расход соединений калия на варку изменяется в зависимости от сорта С. Выход и механич. прочность целлюлозы, полученной из С ржи и пшеницы, более высокие при варках с р-рами из смеси КОН и  $\text{K}_2\text{S}$ , чем только с р-ром КОН и при обычной натронной варке. Получаемая соломенная целлюлоза может отбеливаться по методу, принятому для натронной и сульфатной целлюлоз. Обработанные варочные щелока можно использовать в качестве добавок к свежему щелоку и для удобрения.

М. Белецкая  
63077. Получение полупеллюлозы и целлюлозы с высоким выходом из древесины твердых пород варкой с сульфитом и бисульфитом натрия. Хабанд (Semichemical and high-yield chemical pulping of hardwoods with sodium sulfite and sodium bisulfite. Husband R. M.), Tappi, 1953, 36, 529—534 (англ.)



К-ты, образующиеся из твердых пород древесины в процессе ее варки, дают возможность использовать  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  при произ-ве полуцеллюлоз и целлюлоз (Ц) с высоким выходом. Соотношения кол-в Na-основания, общего  $\text{SO}_2$  и древесины определяют выход и качество Ц. При варке древесины белой березы (Б) с 40%-ным  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (эквивалентно 8,4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) получена полуцеллюлоза (выход 74%) с повышенной прочностью. Прочность увеличивается при трёхступенчатой отбелке и расходе 16% Cl. Прочность Ц, полученной в тех же условиях, но с 30%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , ниже (до и после отбелки): Ц с хорошей прочностью получена с выходом 55% при варке Б с  $\text{NaHSO}_3$  (эквивалентно 14,1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 8,5% S). См. также РЖХим, 1956, 66776.

Э. Тукачинская

63078. Получение целлюлозы с высоким выходом варкой с  $\text{NaHSO}_3$ . Дорленд, Лиск, Мак-Кинни (High yield pulp production with sodium bisulphite. Dorland R. M., Leask R. A., McKinney J. W.), Paper Trade J., 1958, 142, № 7, 23 (англ.)

Кратко описан новый процесс варки хвойной и лиственной древесины с  $\text{NaHSO}_3$ , не содержащим свободного  $\text{SO}_2$ , называемый процессом Арбизо (ПА). По сравнению с бисульфитной варкой в присутствии избытка  $\text{SO}_2$  ПА дает более высокие выходы целлюлозы (Ц). Конц-ия  $\text{NaHSO}_3$  16–20%, т-ра варки до 180°, основание натриевое; прочность при выходах до 80% не понижается; при более высоких выходах прочность значительно понижается. Опыты в заводском масштабе показали, что Ц, полученная по ПА из хвойных пород, заменяет крафт-Ц в смешанных сортах бумаги, а из лиственных пород — хвойную сульфитную Ц, без потери качества. При одинаковых выходах содержание лигнина несколько выше в Ц, полученной ПА, но она легко отбеливается и затруднений при произ-ве из нее бумаг не наблюдается.

Ю. Вендельштейн

63079. Целлюлозы, получаемые по нейтрально-сульфитному методу с высоким выходом. Чераджолл, Келлер, Чидестер (High-yield neutral sulphite pulps. Ceragioli Giorgio, Keller E. L., Chidester G. H.), Tappi, 1957, 40, № 1, 8–14 (англ.)

Получены целлюлозы (Ц) из осины, дуба и сосны по нейтрально-сульфитному методу. Отмечено существование прямой зависимости между свойствами Ц и ее выходом из древесины. С уменьшением выхода при ужесточении условий варки увеличивается белизна Ц и облегчается отбелка. Применение слабых растворов сульфита позволяет получать Ц при более мягких условиях варки, с тем же выходом, но с резко пониженными механич. свойствами. Произ-во Ц с низким процентом непровара требует увеличенного расхода химикатов и удлинения времени варки. Напр., если вместо Ц осины с выходом 73,7% получать Ц с выходом 50,8%, расход древесины для получения 1 т Ц увеличивается на 24%, расход соды в 4 раза, серы > чем в 5 раз, расход хлора вследствие лучшего удаления лигнина уменьшается в 8 раз. Данные о необходимых расходных коэф. приведены для разных выходов Ц, для каждого вида древесины отдельно.

А. Закощиков

63080. Получение полуцеллюлозы из ольхи по нейтрально-сульфитному методу. Кунк (Neutral sulphite semichemical pulping of alder. Quick Robert H.), Tappi, 1957, 40, № 1, A135–A136 (англ.)  
Фирма Weyerhaeuser Timber Co. в настоящее время получает полуцеллюлозу с выходом ~ 70% от веса древесины красной ольхи, пригодную для изготовления прочного гофрированного картона. По нейтрально-сульфитному методу з-д начал работать в 1955 г.

и выпускает 200 т гофрированного картона в сутки. Приведено краткое описание процесса произ-ва.

А. З.

63081. Старое и новое оборудование в производстве нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы. Роджерс (Oldest and the newest in NSSC pulping. Rogers Charles N.), Paper Trade J., 1958, 142, № 7, 37–40 (англ.)

Произ-во нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы (ПЦ) из древесины было впервые осуществлено в 30 годах фирмой Sonoco Products Co. Параллельно работают старый з-д, оборудованный 4 вращающимися варочными котлами, диам. 4,57 м, и новый з-д, оборудованный непрерывно-действующей установкой, производительностью 450 т целлюлозы в сутки. Котел работает не на полную мощность, обеспечивая производительность бумажной машины. Приводится схема всего оборудования нового з-да и его краткое описание. На всех стадиях осуществлен автоматич. контроль. Конвейеры для подачи щепы могут работать с переменной скоростью. Вся щепя сортируется по размерам на дисковом рафинере старого типа. Варочный котел имеет 2,43 м в диаметре и 12,2 м в длину, он состоит из двух сообщающихся половин, работающих параллельно. В каждой половине имеется по 2 шнековых транспортера, передающих щепу сначала в одном направлении, а затем в обратном. Время варки 11 мин. Давление ~ 12 атм. Выгружается сваренная целлюлоза в нижней части котла. Аппарат имеет приспособление для циркуляции варочной жидкости. Конц-ия массы после варки 25%, отжимом на шнеке ее увеличивают до 60%. Для разбавления массы до 8%-ной конц-ии при передаче ее на рафинирование применяют чистую оборотную воду с бумажной ф-ки. Из отработанных щелоков, после упаривания до содержания 43% сухих, извлекают метилэтилкетон уксусную к-ту и затем дихлорэтиленом муравьиную к-ту.

А. Закощиков

63082. Делигнификация с помощью гидротропных растворов. III. Гидротропные лигнины и таксономия содержащих их растений. Тренар, Эмери (Delignification par les solutions hydrotropiques. III. — Lignines hydrotropiques et taxonomie des vegetaux dont elles ont été extraites. Traynard Ph., Eumeru A.), Holzforschung., 1956, 10, № 2, 43–45 (франц.; рез. нем.)

Из соломы (С), эфедры (Э), ели (Е) и гинкго (Г) выделены, очищены и фракционированы лигнины (Л). Определен элементарный состав, содержание метоксильных, кислотных числа (КЧ) (кондуктометрически), и в продуктах окисления Л нитробензолом в щел. среде ванилин (I) и сиреневый альдегид (II) с последующим хроматографированием на бумаге продуктов окисления. При окислении Л тополя (Т) обнаружены I и II, — лигнин С тоже, (но больше I и меньше II, чем в Т) и неизвестный альдегид; при окислении лигнина Э найден II; Е 1–28,6%; при окислении лигнина Г 1–20,5%. Сделан вывод о различии между Л покрытосеменных, содержащих группировки типа 1,3-диметокси-2-оксигензола, и Л голосеменных, содержащих гваяцильные группировки. Сообщение II см. 1958, 41837.

Н. Эвергетова

63083. Нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза из ольхи. Кунк (Neutral sulfite semichemical pulping of alder. Quick Robert H.), Forest Prod. J., 1957, 7, № 7, 246–247 (англ.)

Описан способ приготовления нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы (ПЦ) из красной ольхи. ПЦ используют для изготовления гофрированных материалов. Древесину окоряют на механич. корободрке Андерсона. Загрузка щепы в котел замеряется по весу. Варочный р-р готовят в башне насыщением  $\text{SO}_2$

14%-ного р-ра  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до почти полного превращения его в  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . К готовому варочному р-ру добавляют буфер —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Кол-во направляемых на варку сульфита и карбоната натрия составляет, соответственно, 12 и 3% от веса сухой древесины. К 4,5 ч. варочного р-ра добавляют перед варкой 1 ч. отработанного щелока. Общее время варки ~ 3 час., максим. т-ра 175°. Масса после варки выдувается в ссезу типа применяемых в сульфатцеллюлозном произ-ве и оттуда поступает для размола в дисковые рафинеры Спруут-Вальдрон. Промывка на двухступенчатой вакуум-промывной системе ИМПКО. Выход ПЦ ~ 70%. Отработанный щелок регенерируют совместно со щелоками сульфатного з-да. На бумажной ф-ке масса проходит через сдвоенные дисковые рафинеры Джонса, жорданы и батарею центриклинеров. Отлив на бумажной машине Белойта. Суточное произ-во гофрированного материала ~ 200 т.

М. Цыпкина

**63084. Новое в отбелке древесной целлюлозы.** Ру (A new look at the bleaching of wood pulps. Rue John D.), Tappi, 1957, 40, № 11, A207—A209 (англ.)

В настоящее время получают целлюлозы (Ц), в том числе и сульфатные, с высокой степенью белизны (до 90%), имеющие прочность, равную прочности небеленой Ц. Отмечается растущее применение Ц из лиственных пород, также с высокой белизной и крепостью, получаемых с большим выходом варкой древесины по нейтр. полухим. способу и стремление к сокращению числа ступеней отбелки. В новых методах число ступеней отбелки не превышает 5—6, даже при изготовлении сульфатных целлюлоз высшей белизны. Расширяется использование  $\text{ClO}_2$  и перекисей взамен типохлоритов. Перекиси (водорода или натрия) применяют для отбелки древесной массы, получаемой из хвойных пород древесины. Перекись может применяться вместе с щел. р-ром при промывке Ц.  $\text{ClO}_2$  получают в виде р-ров на месте. Отбелку  $\text{ClO}_2$  ведут при высокой конц-ии массы, при умеренной т-ре и pH 4,5—6,5.

А. Закощиков

**63085. Пожелтение древесной массы, отбеленной гидросульфитом цинка.** Янковский (Brightness reversion of zinc hydrosulphite bleached groundwood. Yankowski A.), Tappi, 1957, 40, № 9, 717—720 (англ.)

При изготовлении бумаги из древесной массы (ДМ), отбеленной гидросульфитом цинка при 37—43°, из смесей ее с беленой сульфатной или сульфитной целлюлозами наблюдается уменьшение белизны уже в процессе изготовления бумаги. Присутствие солей железа или обычных квасцов увеличивает пожелтение беленой ДМ и беленых целлюлоз в процессе изготовления из них бумаги. Квасцы, не содержащие железа, вызывают меньшее пожелтение. Добавление триполифосфата Na не уменьшает пожелтения при изготовлении бумаги; благоприятно действует четырехзамещ. натриевая соль этилентетрауксусной к-ты, обеспечивая несколько меньшее снижение белизны по сравнению с белизной массы, получаемой без введения этой добавки.

А. Закощиков

**63086. Влияние времени заготовки и продолжительности хранения древесины на белизну древесной массы.** Уитман (The effect of pulpwood aging on groundwood brightness. Whitman Frank A.), Tappi, 1957, 40, № 1, 20—24 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 56075.

А. З.

**63087. Скорость и однородность хлорирования — результат автоматического управления.** Вильсон (Speed and uniformity is result of automatic batch chlorination system. Wilson Joseph W.), Paper Mill News, 1958, 81, № 5, 16—17 (англ.)

На з-де фирмы Riegel Paper's с 1953 г. введено автоматич. управление хлорированием в двух башнях

при выработке беленой полуцеллюлозы и сульфитной целлюлозы. Полуцеллюлоза хлорируется при конц-ии массы 4—5% с расходом хлора 25% от веса целлюлозы. Переход на автоматич. управление увеличил производительность башен на 75%. Два вентиля — для подачи жидкого хлора в испаритель и для подачи хлора в башню — открываются рабочим, все же остальные вентили хлорного узла управляются автоматически. Кол-во хлора, которое необходимо израсходовать при хлорировании, отмечается счетчиком и ротаметром и скорость подачи его регулируется автоматически по контролю давления газа. Благодаря равномерной подаче хлора в башню хлорирование идет быстрее, чем раньше, целлюлоза хлорируется более равномерно, исключается попадание хлора из башни в воздух цеха, обеспечивается точный учет израсходованного кол-ва хлора.

А. Закощиков

**63088. Состав целлюлоз из стеблей кукурузы и пшеничной соломы.** Таймелл (The cellulose component of cornstalk and wheat straw. Timell T. E.), Tappi, 1957, 40, № 9, 749—751 (англ.)

Предварительно проэкстрагированные кукурузные стебли (КС) и пшеничная солома (ПС) содержат соответственно (в %): целлюлозы 46,5 и 46,7; пентозанов 27,6 и 25,9; лигнина 14,0 и 22,5; ацетильных групп 4,55 и 2,85; золы 1,20 и 1,59; ангидрида уроновых к-т 5,62 и 2,71. В составе углеводов найдено соответственно (в % на вес исходных материалов) для КС и ПС: глюкозана 42,8 и 42,4; арабана 0,8 и 0,6%; ксилана 2,4 и 3,7. Маннан в кол-ве 0,5% найден только в КС. Нитрацией предварительно проэкстрагированных КС и ПС были получены нитроцеллюлозы с содержанием 13,7% азота. Процесс нитрации шел с большей скоростью для КС, чем для ПС. Выход нитроцеллюлозы 45 и 43%. Степень полимеризации (СП) нитратов для КС равна 2700, для ПС 3000. Изучение однородности целлюлоз (в виде нитратов) показало, что кривая распределения фракций по СП имеет, как и для древесных мягких пород, два максимума. Более четко выражен второй максимум, соответствующий СП ~ 3000 для КС и 2800—3400 для ПС.

А. Закощиков

**63089. Долговечность древесины. XIV. Влияние времени службы древесины на вязкость целлюлозы.** Кохара, Окамото (Kohara Jiro, Okamoto Hajime), Нихон рингаккайси, J. Japan. Forest Soc., 1955, 37, № 11, 499—501 (японск.; рез. англ.)

Сопоставлены вязкости (В) холоцеллюлозы и  $\alpha$ -целлюлозы, выделенных из древесины *Chamaecyparis obtusa*, взятой из древних буддийских храмов, и из свежей древесины. Приведены кривые зависимости В, механич. прочности и содержания кристаллич. части от времени (в пределах 350—1300 лет) для холоцеллюлозы и  $\alpha$ -целлюлозы.

Э. Тукачинская

**63090. Действие воды на целлюлозу при температурах между 100 и 225°.** Мител, Уэбстер, Рарсон (The action of water on cellulose between 100 and 225°C. Mithel B. B., Webster G. H., Rarson W. H.), Tappi, 1957, 40, № 1, 1—4 (англ.)

Изучалось действие воды на чистую хлопковую целлюлозу (Ц) при 4-час. варках при 100—225°. При т-ре < 170° растворения Ц за 4 часа не происходит, при более высоких т-рах Ц растворяется, напр. до 29% при 209°. При т-ре > 150° снижается содержание  $\alpha$ -Ц, при одновременном увеличении содержания  $\beta$ -Ц. Снижение вязкости, наблюдаемое уже при 135°, при более высоких т-рах происходит в большей мере. pH р-ра при нагревании Ц с водой снижается, напр. до 6,5 при 135° и 3,7 при 209° и т. д. Для выяснения причин изменений Ц при нагревании с водой были проведены опыты с добавлением к воде буферных смесей  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и NaOH, что обеспечивало поддержание pH на постоянном уровне (в трех сериях опытов pH 5,0;



7,0 и 10,4). Установлено, что гидролитич. деструкция Ц зависит от конц-ии водородных ионов и увеличивается с повышением т-ры; конечные результаты определяются растворимостью деполимеризованной Ц, зависящей от конц-ии гидроксильных ионов. Если рН при водн. обработке > 7,0, содержание α-Ц в остатке большое, так как β-Ц легко растворяется. При рН < 7,0 процессы деполимеризации Ц ускоряются, содержание α-Ц резко уменьшается. А. Закопчиков 63091. О получении угольных эфиров целлюлозы. Роговин З. А., Козлова Ю. С., Деревницкая В. А., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 2, 264

Алкоголят целлюлозы обрабатывали в запаянной ампуле при периодич. встряхивании метиловым эфиром хлоругольной к-ты (на 1 г целлюлозы 10 мл метилового эф. хлоругольной к-ты) в течение 70—140 час. при т-ре ~20°. Затем полученный продукт отфильтровывали, промывали CH<sub>3</sub>OH до исчезновения р-ции на ион хлора, ацетоном и высушивали при 90—100°. Полученный метилугольный эфир целлюлозы (I) имел белый цвет и волокнистую структуру, содержал 10,05—11,1% метоксильных групп, что соответствовало у 65—72. I значительно устойчивее к действию кипящей воды, 1 н. р-ра H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, чем метилдитиоугольный эфир целлюлозы (II). I достаточно устойчив к действию повышенных т-р, но значительно менее устойчив к действию щелочей, чем II, I, так же как и II невысокой степени замещения, нерастворим. Алкоголят целлюлозы получали обменной р-цией инклюзированной целлюлозы и изоамилата натрия, растворенного в ксилоле. А. Хованская 63092. О фракционировании нитроцеллюлоз. Бандель (Bemerkungen zur Fraktionierung von Cellulosenitrat. Bandel Werner), Das Papier, 1958, 12, № 3-4, 56—60 (нем.; рез. англ., франц.)

Подробно описана методика фракционирования (Ф) нитроцеллюлоз методом осаждения из р-ров. Изложены результаты повторного Ф фракций (тонкое Ф). Этим путем доказываются их неоднородность по степени полимеризации. При повторном Ф необходимы особые меры для предотвращения деструкции материала во время Ф. А. Закопчиков 63093. Соотношение между содержанием сульфатов и азота в нестабилизированных нитроцеллюлозах. Ганьон, Кирстед, Ньюболд (The relation between the sulphate and nitrogen content of unstabilized cellulose nitrate. Gagnon Paul E., Keirstead Karl F., Newbold Brian T.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 212—214 (англ.)

Опыты определения содержания N и связанной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (сульфатов) в нитроцеллюлозе (НЦ), из хлопковой и древесной целлюлоз (Ц), полученных при нитрации в одинаковых условиях, кислотными смесями разного состава (содержание N в НЦ из хлопка 13,3—7,7% и в НЦ из древесной Ц 13,0—7,3%) и кислотными смесями с постоянным содержанием H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показали, что с увеличением содержания N в НЦ содержание связанной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в них уменьшается. В НЦ из хлопковой Ц содержание сульфатов (в расчете на H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) изменялось от 0,44 до 1,96% от веса НЦ, а для НЦ из древесной Ц от 0,91 до 2,40%. А. Закопчиков 63094. К химии нестабилизированных нитроцеллюлоз. Ганьон, Кирстед, Ньюболд (A contribution to the chemistry of unstabilized cellulose nitrate. Gagnon Paul E., Keirstead Karl F., Newbold Brian T.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 215—219 (англ.)

При нитрации хлопковой и древесной целлюлоз (Ц) в одинаковых условиях кислотными смесями, состав которых изменялся в широких пределах [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (I) 65—73,6%; HNO<sub>3</sub> 9,0—25,5% и H<sub>2</sub>O 8,4—20,4%], содержание N в нитроцеллюлозах (НЦ) из хлопка всегда

больше, чем в НЦ из древесной Ц. Содержание связанной I (сульфатов), наоборот, выше для НЦ из древесной Ц, чем из хлопковой. В обоих случаях оно зависит от состава кислотной смеси. При изменении содержания I в кислотных смесях 65—73% содержание сульфатов в НЦ из хлопковой Ц растет с увеличением конц-ии I в смесях. Кривая для НЦ из древесной Ц обладает максимумом, показывая наибольшее содержание сульфатов при оптимальном содержании I в кислотной смеси, напр. при 70,3% I максимальное содержание сульфатов в НЦ из древесной Ц 1,30%, содержание N 12,8%. А. Закопчиков 63095. О свойствах и применении растворимых в воде метил- и карбоксиметилцеллюлоз. Клема (Über die Eigenschaften und Anwendung der wasserlöslichen Methyl- und Carboxymethylcellulosen. Klemm Friedrich), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1956, 10, № 5, 130, 132—137 (нем.); Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 19, 549—553 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Краткие историч. сведения о простых эфирах целлюлозы; обзор способов их получения и физ. свойств метил- и карбоксиметилцеллюлоз. Указаны области применения растворимых в воде простых эфиров целлюлозы (пром-сть моющих средств, мыловаренная, бумажная, текстильная и кожевенная пром-сть, фармацевтич., косметич., лакокрасочная и красочная, нефтяная) в качестве эмульгирующих средств, добавок к дисперсиям искусств. смол и др. Ю. Вендельштейн 63096. Диметилсульфоксид в качестве растворителя эфиров целлюлозы. Манли (Dimethyl sulfoxide as a solvent for cellulose ethers. Manley R. St.), Svensk papperstidn., 1958, 61, № 4, 96—98 (англ.; рез. шведск., нем.)

Исследована растворимость в диметилсульфоксиде (I) метил-Ц (Ц — целлюлоза) со степенью замещения (СЗ) 1,56, оксиэтил-Ц с СЗ 1,45, метилоксиэтил-Ц с СЗ 1,39 метоксила и 0,16 оксиэтила, карбоксиметил-Ц с СЗ 0,8 и 4-фракций этилоксиэтил-Ц, растворимых в воде. I является хорошим р-рителем для перечисленных эфиров Ц и единственным из органич. р-рителей для растворимых в воде этилоксиэтил-Ц. Попытки определения мол. веса измерением осмотич. давления и рассеивания света оказались безуспешными. При определении мол. веса фракций этилоксиэтил-Ц в I седиментацией и диффузией получены другие числа, чем для водн. р-ров. Незначительная разница в показателях преломления I и эфира Ц не позволяет уверенно экстраполировать константы седиментации и диффузии к нулевым конц-иям. Для определения вязкости этилоксиэтил-Ц в р-рах умеренной и высокой конц-ии I имеет определенные преимущества перед водой. Ю. Вендельштейн 63097. Исследование модифицированных целлюлоз. IV. Окисление хлористой кислотой и восстановление боргидридом натрия химически модифицированных целлюлоз. Меллер (Studies on modified cellulose. IV. Oxidation by chlorous acid and reduction by sodium borohydride of chemically modified celluloses. Meller Alexander), Tappi, 1955, 38, № 11, 682—687 (англ.)

Для получения модифицированных целлюлоз (Ц — целлюлоза) использован бученный хлопок и различные виды древесных Ц для бумаж. и хим. переработки. В дополнение к прежним работам автора [Tappi, 1951, 34, 171, 1952, 35, 72; 1953, 36, 366] показано влияние карбонильных групп (КГ) химически модифицированных (гидролизированных или окисленных) целлюлоз (Ц), на устойчивость Ц к щелочи. Мерой устойчивости принята потеря в весе Ц при кипячении в 1%-ном р-ре NaOH в течение 2,5 час. Неустойчивость модифицированных Ц в щел. р-ре связана с енолизацией КГ. Пре-

вращение их в неенолизируемую форму, т. е. восстановление или метилирование, а также окисление повышает устойчивость модифицированных Ц. Избирательное окисление альдегидных групп (АГ) проводят 0,4 М р-ром  $\text{HClO}_2$  при pH 2,5 и 20–25°; восстановление — 10%-ным р-ром  $\text{NaBH}_4$  при pH 8–9,5 и 20–25°. При гидролизе Ц (0,5 н.  $\text{HCl}$  при 100° в течение 3–6 час.) и последующим окислении  $\text{HClO}_2$  получают глюконовую оксидцеллозу (ГОЦ), которая более устойчива, чем исходная гидроцеллоза: растворимость в щелочи уменьшается с 41,3% до 7,5%. Последующая обработка ГОЦ кислым 10%-ным р-ром  $\text{NaBH}_4$  при pH 4 повышает устойчивость этой модифицированной Ц: растворимость увеличивается до 15% в результате превращения лактонизированных конечных  $\text{COOH}$ -групп ГОЦ в АГ (полуацетали). Последующее переоокисление этого препарата 0,4 М р-ром  $\text{HClO}_2$  приводит к исходной ГОЦ (растворимость 7,5%). Обработка оксидцеллоз (полученных при окислении Ц  $\text{HNO}_3$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) кислым р-ром  $\text{NaBH}_4$  незначительно изменяет их устойчивость (растворимость падает с 41,0 до 39,7%). Следовательно, в этих оксидцеллозах большая часть групп  $\text{COOH}$  находится в свободном виде и не включена в лактонную группировку. Это подтверждается опытами по декарбоксилированию: кол-во урновых  $\text{COOH}$ -групп после кислотного восстановления не изменяется (1,24 и 1,14 моль/г  $\times 10^4$ ). При последующей обработке оксидцеллозы (Ц, окисленной  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 0,4 М р-ром  $\text{HClO}_2$  кол-во  $\text{COOH}$ -групп увеличивается с 1,31 до 3,30 моль/г  $\times 10^4$ . Следовательно Ц, окисленной  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , содержит АГ у Св. Автор различает «актуальную» и «потенциальную» деструкцию Ц, наблюдаемые в произ-ве Ц, в частности при отбелке и последующей щел. промывке. «Актуальная» деструкция — это уменьшение средней степени полимеризации, а «потенциальная» — образование в Ц таких функциональных групп, которые при последующей щел. обработке приводят к деструкции Ц, напр., беленая Ц является «потенциально» деструктированной. Соответствующими обработками можно предотвратить «актуальную» деструкцию такой Ц. Напр., обработка беленой древесной Ц р-ром  $\text{NaBH}_4$  (10%  $\text{NaBH}_4$  от веса Ц) уменьшает растворимость Ц с 12 до 3%.

А. Яшунская  
63098. Новый швейцарский метод упаривания отработанных сульфитных щелоков. — (New Swiss method for evaporating sulphite waste liquor. —), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, 59, № 2, 89–91 (англ.)

Для устранения накипи в выпарных аппаратах (ВА) предложено добавлять к щелокам определенное кол-во мелкодисперсных кристаллов гипса, в результате чего гипс отлагается только на поверхности введенных в щелок кристалликов гипса. Общая поверхность кристалликов гипса настолько велика, что поверхность ВА по сравнению с ней мала и при работе поверхность остается совершенно чистой. ВА на одном из целлюлозных з-дов при работе по этому методу не загнисовывался > 10 000 час. На другом з-де, где раньше чистку проводили через каждые 124 часа, при добавлении кристаллов гипса ВА во время проведения опытов проработал, не загнисовываясь, > 1200 час. Предложена компактная выпарная установка новой конструкции, характеризующаяся высокими теплотехн. данными. Выпариваемый щелок находится в непрерывной циркуляции с помощью спец. насоса. Приведена схема новой выпарной установки, обеспечивающей экономичное выпаривание сульфитных щелоков для сжигания их в топках котлов.

А. Закощиков

63099. Современные тенденции в усовершенствовании регенерации сульфитных щелоков на магниевом основании. Браун, Роджерс. (Recent trends in

the magnesia-base sulphite recovery process. Brown J. C., Rogers C. E.), Tappi, 1956, 39, № 11, 819–822 (англ.)

Наиболее надежным и экономичным использованием сульфитных щелоков является сжигание их, с получением пара, энергии и регенерацией  $\text{MgO}$  и  $\text{SO}_2$ , используемых на месте. Приведены данные о регенерации отработанных щелоков на магниевом основании. В числе улучшений, сделанных при промышленном использовании процесса, введена четырехступенчатая промывка целлюлозы, первая ступень вакуумная. Для улучшения работы вакуума щелока охлаждают в теплообменнике, из которого вода, нагретая до  $t_{\text{ры}} \sim 80^\circ$ , поступает на следующие ступени промывки. Щелока упаривают в каскадном (многоступенчатом) испарителе, в котором конц-ия щелока увеличивается с 15% сухих до 16%, дальнейшее упаривание до 60% сухих в-в ведут в многокорпусном выпарном аппарате. Выпарные трубы два раза в год обрабатывают р-ром щелочи для удаления отложений соединений  $\text{SiO}_2$ . Перед сжиганием упаренный щелок нагревают до 110–115°. Много мероприятий связано с удалением отложений  $\text{MgO}$  в котлах, перегревателях и т. д. Улучшения приготовления варочной к-ты связаны с охлаждением газов, содержащих  $\text{MgO}$ , с правильным распределением  $\text{MgO}$  в поглощающих башнях.  $\text{MgO}$ , получаемую при сжигании щелоков, промывают водой для удаления кальциевых и натриевых солей. Превращение  $\text{MgO}$  в гидрат окиси осуществляют нагреванием с водой в течение 3 час. при 93–100°.

А. Закощиков

63100. Выпаривание отработанных щелоков от производства целлюлозы, полученной нейтрально-сульфитным способом. Дедерт, Браун (Evaporation of NSSC spent liquor. Dedert William G. Brown J. N.), Paper Ind., 1958, 39, № 11, 914–915 (англ.)

При выпаривании указанных отработанных щелоков целлюлозы или их смеси с отработанными щелоками крафт-целлюлозы наблюдаются затруднения из-за загрязнений нагревательных поверхностей выпарных аппаратов, которые наиболее удачно устраняются применением длиннотрубчатых выпарных аппаратов или аппаратов с принудительной циркуляцией щелока. Выбор между указанными способами выпаривания зависит от стоимости оборудования, эксплуатации и конечной конц-ии выпариваемых щелоков. Испытывается ряд марок нержавеющей стали для выпарных аппаратов.

Ю. Вендельштейн

63101. Теплопроводность черного сульфатного щелока. Харвин, Браун (Thermal conductivity of sulphate black liquor. Harvin R. L., Brown W. F.), Tappi, 1956, 39, № 6, 433–438 (англ.)

Исследована теплопроводность черного сульфатного щелока при содержании сухих в-в  $\leq 53\%$  при 38–93°. Для этой цели сконструирован спец. аппарат, в котором теплопередача происходит через слой жидкости толщиной 3,5 мм и диам.  $\sim 150$  мм в вертикальном направлении. Выведены расчетные ур-ния для данного аппарата. Установлено наличие линейной зависимости теплопроводности от содержания сухих в-в.

Э. Тукачинский

63102. Химические продукты из отходов целлюлозно-бумажного производства. Грейлоу (Chemical by-products of the paper industry. Gralow B. V.), Paper Ind., 1956, 38, № 9, 764–765, 775 (англ.)

Приведены общие данные о составе отработанных щелоков целлюлозных з-дов и получении из них ценных хим. продуктов (ванилин; ацетованилин; ванилиновая к-та; этиловый спирт; кормовые дрожжи; связующие; поверхностноактивные в-ва на основе лигнина; диспергирующие в-ва, дубители, талловое масло, терпены и т. д.).

М. Белещенко



63103. Химическое использование лигнина. Современное состояние. Перл (Present status of chemical utilization of lignin. Pearl Irwin A.), Forest Prod. J., 1957, 7, № 12, 427—432 (англ.)  
Обзор. Библ. 27 назв.

Э. Т.

63104. Регенерация тепла и химикатов с помощью скруббера, имеющего трубку Вентури. Уэст (Chemical and heat recovery with the venturi scrubber at Thilmany. West P. H.), Tappi, 1955, 38, № 7, 399—402 (англ.)

63105. Сгущение древесной массы. Клемм (Thickening of groundwood. Klemm K. H.), Paper Trade J., 1958, 142, № 6, 50—54 (англ.)

Излагается принцип работы сгустителей с шабером и с переливом, описываются конструкции сгустителей и факторы, обуславливающие их производительность: время обезвоживания, концы массы, степень помола и др. Приведено описание и основные характеристики новых типов сгустителей (системы Кован, Имико), вакуум-фильтров (системы Оливер-Юнг, Дорр-Оливер-Фойта, Стриндлунда и др.), а также дисковых вакуум-фильтров.

С. Иванов

63106. Метод определения потребного количества гидросульфита для отбели древесной массы. Коган (A method for determining hydrosulphite demand in groundwood bleaching. Cogan Edward), Tappi, 1957, 40, № 5, A170—A172 (англ.)

Описан новый тип рефлектметра «Agtron», дающий показания степени белизны непосредственно на древесной массе. Отбелку производили гидросульфитом динка до белизны ~54 G.E. Преимуществом этого метода является возможность регулирования подачи отбеливающего агента в течение 5 мин., обеспечивая таким образом требуемую равномерную белизну и качество массы.

Е. Гурвич

63107. Автоматическое регулирование и контролирование технологических процессов сульфитно-целлюлозного производства. Гранат С. С. В сб.: Автоматика и новая техн. в произ-ве сульфитн. целлюлозы. М.—Л., Гослесбумиздат, 1957, 104—111

Рекомендованы мероприятия для комплексной механизации произ-ва. Отмечается необходимость автоматизации в первую очередь процессов кислотных и варочных цехов, очистных цехов с промывкой на вакуум-фильтрах и отбельных при непрерывной отбелке. Приведены принципиальные схемы автоматич. контроля и регулирования в кислотном цехе с печами для сжигания серы и в промывном цехе с вакуум-фильтрами. Рекомендуется расход массы измерять индукционным расходомером, а регулировать — электронно-автоматич. регулятором.

А. Хованская

63108. Опыт внедрения автоматики в целлюлозно-бумажное производство. 2. Автоматизация сульфитно-целлюлозного производства. Малышкин К. Н., Шулькин Г. И., Бум. пром-сть, 1957, № 5, 18—21  
Дано описание контрольно-измерительных приборов (для измерения т-ры, давления в варочных котлах, процесса промывки целлюлозы, работы выпарного отдела и др.), смонтированных на общецеховом щите. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 41867.

А. Х.

63109. Изучение процесса электролиза целлюлозы. Китаева С. Х., Королев В. В., Бум. пром-сть, 1957, № 6, 4—7

Метод снижения зольности целлюлозы (Ц) путем обработки к-той и последующей промывки водой мало эффективен и в связи с этим изучен процесс электролиза (Э) Ц. Э подвергали древесную сульфатную неокислованную Ц с исходной зольностью 0,55% для конденсаторной бумаги и 0,90% для кабельной. Установлено, что метод Э может обеспечить переход к миним. содержанию в ней золы до 0,06—0,04%. В зависимости от состава золы сульфатной Ц зольность ее

может быть снижена на 62—85% за 3 часа. Максим. снижение этого показателя (92%) достигнуто за 12 час. При Э в водн. среде из числа исследованных компонентов золы наиболее полно удаляются Са и Mg. Основные показатели Ц, подвергшейся Э, остаются прежними. Абс. величины вязкости Ц и содержание α-целлюлозы уменьшаются незначительно.

А. Хованская

63110. Нитрация, как метод выделения альфа-целлюлозы из древесины. Таймелл (Nitration as a means of isolating the alpha-cellulose component of wood. Timell T. E.), Tappi, 1957, 40, № 1, 30—33 (англ.)

Проведено сравнительное изучение обычного метода определения содержания α-целлюлозы (α-Ц) и определения выхода α-Ц при нитрации у образцов древесины (Д) 10 древесных пород (4 лиственных и 6 хвойных). Определение α-Ц обычным цел. методом дает несколько (на 3—4%) завышенные результаты по сравнению с выходом α-Ц, получаемой денитрацией выделенной из Д нитроцеллюлозы. Содержание α-Ц колеблется у разных видов Д от 40 до 45%, для осины оно составляет 50%. Завышение выхода α-Ц при определении цел. методом объясняется содержанием в Д, кроме α-Ц, других углеводов нецеллюлозного характера. Изучено при помощи хроматографии, анализа поведение отдельных углеводов при нитрации, колич. определения делались спектрофотометрически. Арабан при нитрации полностью гидролизует и переходит в р-р, почти также ведет себя ксилан. Маннан переходит в состав нитроцеллюлозы. Нитрацию проводили при 17° смесью HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Содержание азота во всех образцах было одинаковым, время же нитрации изменялось в пределах 1—120 час. Метод определения содержания α-Ц по выходу нитроцеллюлозы при нитрации Д рекомендуется для широкого практич. применения при анализе Д и целлюлозы.

А. Закощичков

63111. Улучшенный метод измерения способности удерживать воду целлюлозами жирного помола. Яйме, Абдель-Фатта-Гхонейм, Крюгер (Verbesserte Messung des Wasserrückhaltevermögens hochgemahlener Zellstoffe. Jaume Georg, Abdel-Fattah Ghoneim, Krüger Horst), Das Papi-er, 1958, 12, № 5-6, 90—92 (нем.; рез. англ., франц.)

Метод определения набухания регенерированных целлюлозных волокон и целлюлозы (Ц) центрифугированием, предложенный Яйме, применен для целлюлозы жирного помола. Метод улучшен применением для удаления воды при центрифугировании Ni-сита или слоя окрашенного хлопка. Центрифугирование ведется при ускорении 3000 г; время центрифугирования 15 мин. Пробирки центрифуги изготавливают из плексиглаза, в них вставляют Ni-сетку по форме стаканчика. Навеска Ц 1 г. Установлено, что для одной и той же Ц при высокой степени помола (80° Ш. Р.) зависимость между разрывной длиной и способностью удерживать воду (СУВ) выражается прямой линией, в то время как зависимость между разрывной длиной и степенью помола (°ШР) выражается кривой, поднимающейся сначала круто, а потом более медленно. Различные Ц при одной и той же СУВ (170%) имеют разную разрывную длину, напр., белая сульфитная буксовая Ц 3500 м, небелая сульфитная буксовая Ц 4000 м, небелая сульфитная еловая Ц 6250 м и белая сульфитная еловая Ц 7000 м; белая сульфитная сосновая Ц 3000. СУВ является одним из решающих факторов, определяющих механич. свойства Ц и бумаг.

А. Закощичков

63112. Быстрое определение содержания целлюлозы в осиновой древесине. III. Улучшенный метод параллельных определений. Яйме, Кобург (Über

die Schnellbestimmung des Cellulosegehaltes in Pappelhölzern. III. Eine verbesserte Parallelbestimmungsmethode. Jaume Georg, Koburg Eberhard, Holzforschung, 1958, 11, № 5—6, 142—150 (нем.; рез. англ.)

Приведен улучшенный метод определения целлюлозы (Ц), описанный ранее Яйме, Шенк (Das Papier, 1948, 2, 323) Яйме, Морбергом (Das Papier, 1951, 5, 1) и пригодный для серийных анализов. Он основан на определении выхода сульфатной Ц при стандартных условиях. По улучшенной методике применяют вращающийся котел с точно регулируемым электрич. обогревом. 16—20 автоклавов (емк. 50 мл), вмещающих по 4,8 г абсолютно сухой древесины (Д), собирают в четыре колонны и помещают в большой вращающийся автоклав, частично заполненный водой. Таким образом можно проводить одновременно 16—20 эксперим. варок в одинаковых, сравнимых условиях. Большое кол-во металла облегчает теплопередачу и позволяет сократить время варки. Одно определение занимает в среднем 1 час. 18 м. Полученные результаты анализов тополевой Д подтверждают установленные ранее зависимости, согласно которым содержание Ц снижается в стволе от основания к вершине, содержание в Д клеток тяговой Д повышает выход Ц. Для правильного определения Ц в Д тополя необходимо знать содержание в ней тяговой Д. Выход сульфатной Ц из тополевой Д при варке в течение 2,5 час. и максим. т-ре 165° 52,1—57,5% на абсолютно сухое в-во, что указывает на большую пригодность тополевой Д для сульфатного процесса. С. Иванов

**63113. Проблемы сырья и производительности в производстве тряпичных бумаг.** Тенцлер (Rohstoffproblem und Arbeitsproduktivität bei der Herstellung von Hadernpapieren. Tenzler Kurt), Zellstoff und Papier, 1956, 5, № 2, 33—35 (нем.)

Использование старого тряпья и отходов текстильной промышленности для произ-ва бумаг (Б) спец. назначения (банковотных, документных, учетных и т. д.) в настоящее время значительно осложняется из-за применения в текстильной пром-сти синтетич. и искусств. волокна (СИБ) в сочетании с хлопковым волокном (ХВ); из-за особенностей поведения СИБ при размоле массы и отливе Б необходимо удалять его из тряпья, поступающего в бумажное произ-во. Отсортировывание СИБ от ХВ нецелесообразно. Для использования СИБ в произ-ве Б необходим подбор удачных сочетаний СИБ и ХВ в композиции Б и ряд других исследований. Рассмотрены возможности использования хлопка. М. Б.

**63114. О применении синтетических волокон для изготовления бумаг.** Клейн (Ueberblick über die Verwendung von synthetischen Fasern zur Herstellung von Papier. Klein K.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1958, 13, № 2, 61—64 (нем.)

Для изготовления бумаги (Б) в настоящее время применяют полиамидные, полиэфирные и полиакрилонитрильные волокна в чистом виде или в смеси с целлюлозой или древесной массой. Синтетич. волокна (СВ) для отлива Б вместо измельчения в роле разрезают на нужные длины, и ввиду их несмачиваемости водой обрабатывают в-вами, сообщающими их поверхности гидрофильность. Связывание волокон в листе Б достигается добавлением к СВ синтетич. смол или 2—10%-ного р-ра какой-либо неорганич. соли, способной при более высоких конц-ях вызывать набухание и растворение СВ. При удалении воды конц-ия соли увеличивается — соль вызывает поверхностное набухание СВ и склеивание их при давлении и нагревании в местах перекрещивания и соприкосновения волокон. После этого Б промывают водой и сушат. В отличие от обычных Б, Б из СВ не имеет правильной ориентации волокон и по механич. свойствам изотроп-

на. Для Б из нейлона применяют  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{CNS})_2$ ; для орлона  $\text{LiBr}$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{CNS})_2$ ; для дакрона  $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{CNS})_2$ . С изменением конц-ии р-ра соли изменяются механич. свойства получаемых Б. При добавлении р-ров синтетич. смол, напр. Geon 576, Nuscag 1551, механич. свойства Б зависят от кол-ва добавляемой смолы. Связывающим являются и волокна из полиэфирной смолы с низкой т-рой плавления (27—65°) в кол-ве до 40% от основного СВ. Имеет значение и длина СВ, из которого образована Б. Приведены данные о способе приготовления и механич. свойствах Б, изготовленных из СВ.

А. Закопчиков

**63115. Непрерывный размол бумажной массы.** Гарсия-Аусехо (El refinado en continuo de la pasta para papel. García Aucejo José), Ion, 1957, 17, № 194, 488—498 (исп.)

Дан анализ различных способов непрерывного размолу бумажной массы и указаны преимущества непрерывного способа размолу (меньшая затрата капитала; снижение расхода рабочей силы; экономия производственных площадей при большей производительности с 1 м<sup>2</sup> площади здания; устранение мертвого времени эксплуатации машин; большая гибкость процесса обработки массы и большая однородность получаемой массы; возможность успешного отлива бумаги при более жирном помоле; лучшее обезвоживание массы на бумагоделательной машине; меньший расход пара; большая скорость и производительность машины; возможность быстрого исправления нарушений правильности размолу; меньший расход энергии на тот же градус помола; меньшая тенденция бумаги к короблению и волнистости; возможность автоматич. регулировки процесса). М. Нагорский

**63116. Сушка бумаги.** Стасинский (Suszenie papieru. Stasiński Witold), Przegl. papiern., 1958, 14, № 2, 49—52 (польск.; рез. англ., русск.)

Рассмотрены принципы и механизм сушки бумаги (Б), явления, связанные с движением теплоты и пара в бумажном полотне, а также влияние технологии, термометров на скорость сушки и реологию, свойства Б. Дана оценка современных методов сушки Б (ИК-лучами, током высокой частоты, перегретым паром и т. д.).

Из резюме автора

**63117. О балансе воды на фабриках газетной бумаги.** Брехт, Циппель (Über den Fabrikationswasserhaushalt von Zeitungsdruck-Papierfabriken. Brecht Walter, Zippel Fridolin), Das Papier, 1957, 11, № 23—24, 539—547 (нем.; рез. англ., франц.)

Результаты обследования работы 9 бумажных машин (БМ) в отношении баланса воды и удельного ее расхода. На 4 более старых БМ использование оборотной воды было относительно незначительно, но все же удельный расход воды оказался сравнительно небольшим благодаря использованию наиболее важных путей (наличие хорошо работающих ловушек), к сокращению расхода свежей воды. На 5 современных БМ почти вся сточная вода возвращается, как оборотная. Перед подачей на шпрыски она осветляется. Указывается, что на современных машинах положение с расходом воды может быть улучшено. Приводятся схемы водоснабжения на обследованных машинах и наиболее целесообразная для БМ, вырабатывающих газетную бумагу.

А. Закопчиков

**63118. Долговечность бумаги.** Фаульхабер, Першик (Über die Dauerhaftigkeit von Papier. Faulhaber Max, Pietrzyk Kurt), Wochenbl. Papierfabr., 1956, 84, № 6, 183—187 (нем.)

Проведены опыты по ускоренному старению бумаги (Б), полученной из разного вида сырья (тряпья, смеси тряпья с целлюлозой (Ц) и Ц) методом, разработанным авторами (37°, 75% относительная влажность



в атмосфере  $O_2$ ), и американским ускоренным методом (3-дневная обработка при  $105^\circ$ ). В обработанных указанными методами образцах Б определялись механич. свойства: разрывная длина, число двойных перегибов, сопротивление на разрыв и т. д., химич. и физич. константы — содержание  $\alpha$ -целлюлозы, медное число, средняя степень полимеризации и степень белизны. Доказана применимость разработанного метода для определения долговечности Б (время старения 180 дней). Установлено, что важнейшим фактором, определяющим долговечность Б, является степень полимеризации бумажного волокна, которая должна быть  $> 1000$ —1200, содержание  $\alpha$ -целлюлозы, медное число и величина рН. Опыты показали, что из Ц может быть изготовлена Б, по долговечности равная Б, изготовленной из тряпья. Приведены таблицы результатов анализов и диаграммы степени белизны различных образцов Б. Начало см. РЖХим, 1958, 56107.

М. Старосельская

63119. Агезия к материалу прессовых валов. Фаллин (Vidhäftning mot pressvals-material. Fahlén Bo), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 13, 484—488 (шведск.; рез. англ., нем.)

Исследована величина адгезии к прессовым валам влажной бумаги (Б) на бумагоделательной машине в зависимости от материала валов (синтетич. и натуральная резина и гранит) и от композиции Б (сульфатная, сульфитная целлюлоза (I) и древесная масса). Сила адгезии Б к валам выражается следующим уравнением:  $a = S \cos \theta$ , где  $S$  — сила, нужная для отделения Б от вала, а  $\theta$  — угол направления этой силы к нормали окружности вала. Из исследованных материалов наименьшей силой адгезии характеризуется гранит, причем от шлифованных гранитных валов Б отделяется легче, чем от полированных. В композициях из I и древесной массы с увеличением кол-ва I сила адгезии резко возрастает.

М. Нагорский

63120. Преимущества применения суперкаландра. Брей (Why supercalender. Bray John E., Jr), Tappi, 1957, 40, № 8, A159—A160 (англ.)

Гладкость и лоск характеризуют разные свойства бумаги (Б). Поверхность может быть очень гладкой, но матовой и, наоборот, блестящей, но шероховатой. Гладкость достигается прессованием, тогда как лоск (блеск) получается полировкой. Недостатком машинного каландра по сравнению с суперкаландром является порча Б при высоком давлении или излишней влажности. Упругие бумажные валы позволяют более однородно глазировать как выступы, так и углубления в поверхности бумажного листа. Приводятся микрофотографии мелованных Б, окрашенных на бумагоделательной машине и вне ее, каландрированных на машинном каландре, на суперкаландре и матовые. Эти микрофотографии наглядно показывают преимущество каландрирования Б на суперкаландре. С. Иванов

63121. Исследование свойств бумаги при пропуске через суперкаландр. О'Гара (Supercalender nip testing. O'Gara William), Tappi, 1957, 40, № 8, A161—A162 (англ.)

Приведены результаты производственных наблюдений о влиянии кол-ва пропусков бумаги (Б) через валы суперкаландра на свойства Б: гладкость, лоск, прозрачность. Опыты показали, что гладкость и лоск Б получаются в результате комбинированного воздействия давления и трения поверхностных валов на Б и что эти факторы действуют одновременно на обе стороны Б. Деформация бумажных валов при работе валов оказывает влияние на лоск, однако концепция, что гладкость Б сообщают только металлич. валы, не может считаться достоверной. Приведена диаграмма изменения свойств Б при прохождении через валы суперкаландра.

С. Иванов

63122. Влияние каландрирования на качество бумаги. Райли (The relationship of supercalendering and paper quality. Riley R. W.), Tappi, 1957, 40, № 8, A162 (англ.)

Рассматриваются условия получения качеств. бумаги после суперкаландра и требования, предъявляемые к качеству бумаги, вырабатываемой на машине.

С. Иванов

63123. Изготовление однородной бумаги или искусственного каландрирования. Шейд (Making «paper lay-up» or the «art» of supercalendering. Scheid L. J.), Tappi, 1957, 40, № 8, A162—A163 (англ.)

Для получения бумаги однородной толщины необходимо, чтобы были однородными вес  $1\text{ м}^2$  и влажность бумаги и равномерным давление в зазоре между валами при каландрировании. Последнее достигается подбором надлежащей бомбировки и пришлифовки набивных каландровых валов.

С. Иванов

63124. Современные печатные краски и бумаги с покрытием. Мартен (Encres modernes et papiers couchés. Martin Gérard), Papeterie, 1957, 79, № 11, 764—765, 767, 769 (франц.)

Автор указывает на необходимость обращать внимание в произв.е бумаги для печати на высокие технич. качества поверхностного слоя и однородность, придавая меньшее значение красивой внешности.

Ю. Вендельштейн

63125. Окрашивание бумаги синтетическими красителями. Корнели (Das Färben von Papier mit Teerfarbstoffen. Cornely B.), Allgem. Papier-Rundschau, 1956, № 12, 584, 586, 588 (нем.)

Приведены основные положения процесса окраски и подцветки бумаги основными, кислыми и субстантивными красителями. Подробно рассмотрены особенности использования красителей основного типа (растворимость красителей; пригодность их к окраске волокон, почти полностью свободных от инкрустирующих в-в; сорта бумаги, окрашиваемые красителями такого типа; причины неудачной окраски).

М. Белецкая

63126. Производство тонкой длиноволокнистой бумаги. Фотеев С. П., Сб. тр. Укр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1957, вып. 1, 135—147

Произ-во тонкой длиноволокнистой бумаги (Б) в КНР механизировано достаточно, но с увеличением ее выпуска степень механизации предприятий, выпускающих эту необходимую в народном х-ве Б, возрастает. Длинноволокнистую Б в СССР вырабатывают из хлопка самого высокого качества, что ограничивает ее произ-во. Рекомендуется начать работы в СССР по изысканию новых видов сырья для этой Б и применению стабилизаторов волокнистой суспензии. Сырьем для стабилизаторов являются активиниды и просвирняк, которые можно выращивать во многих районах УССР.

Из резюме автора

63127. О влагопрочной бумаге. Бритт (How much do you know about wet strength papers. Britt K. W.), Indian Pulp and Paper, 1957, 12, № 4, 210—215 (англ.) См. РЖХим, 1958, 45353.

63128. Использование фильтровальной бумаги в производстве и в лаборатории. Грюне (Filtrierpapier als Werkstoff in Betrieb und Laboratorium. Grüne A.), Allgem. Papier-Rundschau, 1956, № 13, 716—719 (нем.)

Фильтровальную бумагу из целлюлозы (хлопкового пуха), этерифицированной целлюлозы и стеклянного волокна применяют для хроматографии, электрофореза, капиллярного анализа в качестве носителя для индикаторов (напр., для определения рН) и реактивов для качеств. и количеств. проб на вытек, а также для идентификации бактерий, напр. *B. coli*, в молочном произ-ве.

Ю. Вендельштейн

**63129.** Новые возможности применения активированной инфузорной земли в бумажном производстве. Кодолини (Nuove possibilità d'impiego di farine fossili attivate nell'industria della carta. Codolini Lodovico), Carta-stampa e cartotecn., 1957, 8, № 4, 747 (итал.)

Описана очистка и активизация инфузорной земли смещением с некоторыми реагентами и последующим освобождением в ролле от железа, придающего желтизну инфузорной земле. Описываемый наполнитель придает бумаге высокую степень непрозрачности.

М. Нагорский

**63130.** Применение поверхностноактивных веществ и неионогенных смачивателей для получения тряпичной полумассы и соответствующих видов бумаги. Кантор Л. А., Сб. тр. Укр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром.-сти, 1957, вып. 4, 41—63

В результате опытов, проведенных в лабор. условиях, установлено, что щел. обработка хлопчатобумажного, льно-пенькового и промасленного тряпья с добавлением небольших кол-в (0,3—0,1% к воздушно-сухому волокну) неионогенных смачивателей «ОП-7» или «ОП-10» обеспечивает получение мехалит. прочной полумассы (с высокой медно-аммиачной вязкостью), максимально освобожденной от естественных и искусств. жиров, воска и красителей. Эта полумасса быстро отмывается от загрязнений и белится хлорной известью с уменьшением расхода последней. Неионогенные смачиватели действуют наиболее эффективно при удалении масел из сильно промасленного тряпья. Хорошие результаты по механич. прочности получены при обработке тряпичной полумассы с применением 6%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и волокну (при соотношении  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:1$ ). Отбелка перекисью водорода хлопчатобумажного и льно-пенькового тряпья, сваренного с  $\text{NaOH}$ , дает удовлетворительные результаты, когда расход  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100% конц-ии) составляет 3,5%;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  6%;  $\text{NaOH}$  1,5% к воздушно-сухому волокну (рН 9,5—10,5), т-ра отбелки 90°, продолжительность 8—12 час. Белизна полученной полумассы 75—78% белого. Механич. прочность отбеленной полумассы, несмотря на повышенную вязкость, того же порядка, что при отбелке гипохлоритом Са. Новая технология произ-ва тряпичной полумассы с добавлением неионогенных смачивателей дает значительный экономич. эффект.

Из резюме автора

**63131.** Новый метод добавления крахмала, примененный фирмой Cornell Paperboard Products Co. Флетчер (Cornell Paperboard Products Co. uses new method of starch addition. Fletcher Claude H.), Paper Ind., 1958, 39, № 11, 912—913, 919 (англ.)

Приведена схема новой установки непрерывного действия для варки крахмала (К), добавляемого в массу при изготовлении бумажных изделий различного качества. Сильное набухание зерен К при варке с последующим быстрым охлаждением крахмального клея разбавлением холодной водой улучшает удержание К и уменьшает бесполезные потери. К добавляют непосредственно в мешальный бассейн перед центробежным насосом, а не в размольные роллы. При выработке многослойного картона К добавляют только к той массе, из которой отливается поверхностный слой готового картона. Это дает экономию К и удешевляет стоимость продуктов произ-ва.

А. Закощиков

**63132.** Использование активированного силиката для увеличения удерживаемости каолина. Балганова А. Д., Бум. пром.-сть, 1958, № 4, 21—23

Приведен процесс приготовления активированного силиката (С). С следует вводить с таким расчетом, чтобы момент его коагуляции совпал с временем выхода С на сетку. Подачу С на машины, имеющие ско-

рость 150 м/мин и более, можно производить до узлоловителей, а на машины, работающие со скоростью < 100 м/мин, после узлоловителей. Установлено, что наилучшая удерживаемость каолина и наименьший расход глинозема и С получается при следующей плотности массы во время выработки писчей и типографской бумаги: в роллах 4,4—4,6; в машинном бассейне 4,8—5; перед узлоловителем 5,0—5,2 и кислотности регистровой воды 5,4—5,8. Расход каолина на 1 т выработанной бумаги составлял 326 кг при 15%-ной влажности. Активированный С задерживает образование пены в напорном ящике машины. При применении активированного С при выработке писчей бумаги уменьшается расход (на 500 кг массы) канифоли (с 12 до 8 кг) и глинозема (с 17 до 8 кг); зольность повышается.

А. Хованская

**63133.** Обработка поверхности картонных контейнеров с целью уменьшения скольжения при перевозке. Гросс (Trends in use of non-skid treatments for shipping containers. Gross T. J.), Paper Trade J., 1958, 142, № 1, 42—43 (англ.)

Приведены способы и в-ва, различные эмульсии, смол, латексы, колл. р-ры  $\text{SiO}_2$  для обработки поверхности из гофрированного картона.

Е. Гурвич

**63134.** Использование отходов камыша путем их прессования с синтетическими связующими. Баданой, Орадяну (Valorificarea deșeurilor de stof prin aglomerare cu lănți sintetici. Bădănoiu Gh., Orădeanu T.), Celuloză și hirtie, 1958, 7, № 3, 103—107 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Камышовые отходы, которые будут получаться из хим. комбината в Брайле, возможно использовать путем прессования с синтетич. связующими для произ-ва плит, сходных по своим свойствам с древесно-стружечными плитами. Приведен технологич. процесс произ-ва плит из смеси отходов камыша и стружек, их свойства и технико-экономич. соображения по этому произ-ву.

Из резюме авторов

**63135.** К вопросу стабилизации условий размола в центробежном размольном аппарате типа «ЦРА». Дойченко Г. П., Прилипко И. Т., Сб. тр. Укр. н.-и. ин-та целлюлозн. и бум. пром.-сти, 1957, вып. 1, 115—121

Центробежный размольный аппарат ЦРА принят в качестве стандартного. Существующий способ контроля числа оборотов в ЦРА с помощью тахометра не обеспечивает соблюдения одинаковых условий в части давления при размоле. Наиболее простым, удобным и точным способом контроля числа оборотов в ЦРА является стробоскопич. тахометр. Рекомендуется все ЦРА снабдить этим несложным приспособлением, что позволит практически соблюдать одинаковые условия размола. Приспособление может быть легко изготовлено на каждой ф-ке.

Из резюме автора

**63136.** О фильтрации массы на круглосеточных бумагоделательных машинах. Морозова Ю. Г., Цаочжи гун-е, 1958, № 1, 33 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1958, 49018.

М. С.

**63137.** Фильтры для регенерации волокон из отработанных вод. Цетль (Les filtres pour la récupération des fibres contenues dans les eaux résiduaires. Zettl M.), Papeterie, 1958, 80, № 1, 21, 23 (франц.)

Кратко описаны способы регенерации волокон из отработанных вод седиментацией, флотацией и фильтрованием на механич. фильтрах; автор подробно останавливается на механич. фильтрах системы Voith (Австрия), на которых регенерируется 95% волокон (практически регенерируется 98%). Непрерывная очистка бесконечной металлич. сетки гарантирует надежное фильтрование даже в присутствии значительного кол-ва смолистых примесей. Ю. Вендельштейн



63138. Сравнение эффективности использования в вакуумных установках бумагоделательной машины центробежных эксгаустеров и поршневых циклоидальных насосов. Крокер (Centrifugal exhausters versus positive displacement cycloidal pumps for paper machine vacuum service. Crocker Glenn H.), Tappi, 1956, 39, № 10, 673—679 (англ.)

В США для обеспечения работы сосунных ящиков (СЯ) в основном используют (для каждого СЯ) поршневые циклоидальные насосы. Исследована эффективность работы таких насосов и центробежных эксгаустеров, с обсуждением особенностей их конструкций и технич. характеристик. Установлено, что циклоидальные поршневые насосы обеспечивают значительные преимущества (удобство эксплуатации, эффективность и экономичность работы) против центробежных эксгаустеров. Даны схемы конструкций. М. Белецкая

63139. Химическая обработка бумагоделательных суконов. Лакаев (Du traitement chimique des feutres de papeteries. Lacave G.), Papier, carton et cellulose 1956, 5, № 4, 86 (франц., рез. англ., исп.)

Химическую обработку бумагоделательных суконов с целью стабилизации их растяжимости, повышения износоустойчивости и более эффективного действия в процессе работы следует производить с учетом конкретных условий работы суконов. М. Б.

63140. Установка Champion для нанесения поверхностного покрытия. Ренегар (Champion machine-coater. Renegar Glen T.), Tappi, 1957, 40, № 8, A154—A155 (англ.)

Установка для поверхностной окраски состоит из ванны, в которой расположен вал для нанесения покрытия, вращающийся от мотора против хода бумаги. За ним расположен дозирующий шабер в виде вращающегося, против хода бумаги, гладкого стержня. Одна такая установка ставится в первой, а другая — во второй половине сушильной части машины. Установка применяется главным образом для поверхностного покрытия картонов. Концы применяемого покрытия 40—53% при содержании 16—18% в нем связующего в-ва. Вес наносимого покрытия находится в пределах 13—17,5 г/м<sup>2</sup> на сторону бумаги. С. Иванов

63141. Работа быстроходного суперкаландра. Болё (High speed supercalender operation. Beaulieu D. C.), Tappi, 1957, 40, № 8, A158—A159 (англ.)

Описывается опыт бумажной ф-ки Kimberly Clark по эксплуатации быстроходных широких каландров (К) при каландрировании книжных мелованных бумаг (Б) (рабочая скорость 570—600 м/мин, ширина до 5,7 м). При работе на высокой скорости лоск Б несколько снижается; увеличение диаметра рулона не отражается на качестве отделки; для регулирования т-ры валов К необходимо снабжать устройством для охлаждения валов. Для успешной работы быстроходных суперкаландров необходимо: иметь такое качество Б, которое обеспечивает прохождение бумажного полотна через валы без обрывов с миним. кол-вом машинного брака; максимально сократить время на перемену валика и заправку Б; валы при обрывах и остановке К должны автоматически подниматься и опускаться при пуске; скорость К, увлажнение и уд. давление при работе К должны координироваться и по возможности, автоматизироваться. С. Иванов

63142. Роль бумагоделательной машины в суперкаландрировании. Ханиган (The part of the paper machine in supercalendering. Hannigan Judson), Tappi, 1957, 40, № 8, A 160 (англ.)

Суперкаландр может успешно работать и давать хорошую бумагу, если с бумагоделательной машины поступает вполне доброкачественная по своей структуре бумага, не содержащая внешних дефектов. Отмечается необходимость хорошей подготовки бригады,

работающей на бумагоделательной машине, с целью обеспечения выпуска доброкачественной бумаги.

С. Иванов

63143. Набивные каландровые валы. Норман (Supercalender roll fillings. Norman Eric B.), Tappi, 1957, 40, № 8, A 160—A 161 (англ.)

Набивные валы (В), применяемые для каландрирования окрашенных с поверхности бумаг (Б), делятся на 4 типа: 1) валы из твердой Б, 2) из короткоштапельного, маловязкого хлопкового пуха (ХП), 3) среднештапельного ХП, 4) длинноштапельного ХП с высокой вязкостью. В из твердой Б применяют для каландрирования неокрашенных Б и очень ограниченно при отделке Б с покрытием. Они сообщают каландрируемой Б высокую плотность и гладкость, однако из-за недостаточной упругости валов Б раздавливаются, делается более прозрачной и снижает свои свойства, В быстро повреждаются с поверхности. В из короткоштапельного маловязкого ХП применяют для каландрирования окрашенных с поверхности Б. По своим свойствам они близки к В первого типа, однако более высокая упругость В снижает почернение Б и увеличивает лоск, а сами В меньше повреждаются. В из среднештапельного ХП применяют для Б машинной окраски и окраски на станках. Они дают более пухлую Б с хорошим лоском и меньше снижают прочность Б. Широко применяются для скоростных суперкаландров. В из длинноволокнистого ХП дают наиболее высокий лоск и блеск при меньшем линейном давлении, Б сохраняет свои первоначальные свойства в отношении непрозрачности, объемного веса и других показателей, В лучше сохраняются. С. Иванов

63144. О правильном обращении с валами суперкаландра. Шерман (Supercalender rolls — treat them right. Sherman Dale), Tappi, 1957, 40, № 8, A 163—A 164 (англ.)

Даны советы по уходу и наблюдению за работой набивных каландровых валов. С. Иванов

63145. Эффективная производительность суперкаландров. Томас (The productive efficiency of supercalenders. Thomas E. E.), Tappi, 1957, 40, № 8, A 163—A 164 (англ.)

Проектная скорость современных суперкаландров для лощения меловых бумаг 750 м/мин вместо 600 м/мин в прошлом. Это приводит к уменьшению эффективного рабочего времени каландра, вследствие увеличения времени на перемену валиков, так как кол-во их возрастает; из-за увеличения повреждения набивных валов и времени, потребного на их обкатку. Процесс каландрирования является периодическим. На установку нового валика и съем каландрированного требуется в среднем 6,5 мин., что составляет 2,5 часа в сутки. С учетом времени на обкатку бумажных валов, потерь рабочего времени на разгон скорости после обрывов бумаги и т. п. эффективное рабочее время каландра снижается до 16 час. в сутки, что составляет 66%. С. Иванов

63146. Дистанционное управление процессом выравнивания кромок полотна бумаги. Джейкобсен (Remote control edge alignment. Jacobsen Paul W.), Tappi, 1956, 39, № 3, A 194—A 195 (англ.)

Описан принцип работы установки для дистанционного регулирования ровности кромок бумаги, отличаемой из нескольких полотен (многослойной), разработанной и производственно освоенной фирмой Weber Co. М. Белецкая

63147. Новые методы испытания бумаги и картона в 1957 г. Соучек (Novinky ve zkoušení papíru a lepenky v roce 1957. Souček M.), Papír a celulóza, 1958, 13, № 3, 58—62 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Обзор разработанных в 1957 г. методов и приборов (с описанием устройства) для измерения средней длины волокон, их способности к обезвоживанию, кол-ва примесей, определения пыления бумаг, газопроницаемости бумаг с покрытием из поливинилхлорида, поливинилацетата и др., а также измерения толщины картона, глубины рифления, прочности картона во влажном состоянии и т. д. Библ. 10 назв.

Э. Тукачинская

**63148. Исследование бумаг.** Исинге, Недервеен, Онг Син Пун, Поле (Het onderzoek van papier. Isings J., Nederveen G. van, Ong Sin Poen, Poole J. R. le), Papierwereld, 1957, 11, № 8, 181—186 (гол.; рез. англ.)

Исследование бумаг (Б) при помощи рентгенографич. проекционного микроскопа, схема которого приведена, можно делать без нарушения структурной связи между волокнами, фибриллами их и наполнителями. Наблюдения ведутся без установки фокуса на разные глубины толщи Б. Исследование препаратов делается без применения вакуума. Обработка Б йодным р-ром увеличивает контрастность изображения. Наполнители хорошо видны без их какой-либо предварительной обработки. Металлизация волокон позволяет различать мелкие детали волокон. Отмечается возможность расширения метода изучения Б при помощи рентгенографич. микроскопа.

М. Нагорский

**63149. Вопросы характеристики сопротивления бумаги разрыву.** Гуляницкий В. А., Сб. тр. Укр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1957, вып. 1, 103—114

Предложено для оценки сопротивления бумаги (Б) разрыву пользоваться показателем предела прочности при растяжении, а не показателем разрывной длины. Приведены новые ф-лы для вычисления предела прочности Б, позволяющие взамен площади первоначального сечения испытываемой полоски ввести другие величины, определение которых не вызывает затруднений. Предлагаемые ф-лы могут быть использованы при измерении толщины Б обычными индикаторными толщиномерами впрямь до разработки более точных методов измерения. Переход к оценке сопротивления Б разрыву по пределу прочности при растяжении позволяет также разработать по этому показателю рациональную классификацию бумажной продукции.

Из резюме автора

**63150. Прибор для определения светостойкости, используемый на заводе красителей Касселла в Ханау.** Зейц (Das Lichtechtheitsprüfgerät XENOTEST-System Cassella-Original Hanau. Seitz E. O.), Allgem. Papier-Rundschau, 1956, № 18, 957, 959 (нем.)

Описан прибор системы «Xenotest» для определения светостойкости красителей и метод испытания. Прибор используют в бумажной пром-сти для определения светостойкости применяемых красителей.

М. Белецкая

**63151. Определение непрозрачности.** Крейг (The practical measurement of paper opacity. Craig F. A.), Paper and Print, 1957, 30, № 4, 424—425 (англ.)

Визуальный метод определения непрозрачности печатных бумаг не может быть стандартизирован. Для определения непрозрачности бумаг рекомендовано два прибора: «Hilgar-Patra opacimeter», работающий методом контрастного изображения и «Eel opacimeter», работающий методом непрозрачного отпечатка. Степень точности показаний различна.

Е. Гурвич

**63152. Сравнение определения воздухопроницаемости бумаг по Бекку и Шопперу.** Толленар, Ройен (Vergleich der Luftdurchlässigkeitsmessungen nach Bekk und nach Schopper. Tillenaar D., Roeyen A. H. N. van), Das Papier, 1957, 11, № 23—24, 562—566 (нем.; рез. англ., франц.)

Теоретически выведено, что между значениями величин воздухопроницаемости (В) бумаги, определенными на аппарате Бекка и по методу Шоппера, существует зависимость, выражающаяся в том, что прохождение этих величин равно примерно 1550. Для очень плотных бумаг определение В лучше производить по методу Бекка, а для очень пористых бумаг по методу Шоппера. Произведения значений В бумаг по Бекку и Шопперу дают отклонения от среднего значения 1550 для бумаг из неразмолотой целлюлозы из лиственных пород древесины и для соломенной целлюлозы (3600—2300), объяснения чему не найдено.

А. Закощников

**63153. Влияние температуры чернил при определении степени проклейки бумаги.** Трөггер (Abhängigkeit der Tintentemperaturen bei Leimgradbestimmungsmethoden. Tröger H. O.), Zellstoff und Papier, 1956, 5, № 6, 134—135 (нем.)

Исследована зависимость результатов определения степени проклейки бумаги двумя методами (штриховым и методом проницаемости) от т-ры используемых чернил. Для получения воспроизводимых результатов определения т-ра чернил должна быть равной 20°.

М. Белецкая

**63154. Практический метод определения прочности связи между слоями картона.** Донахью, Верепут (A method for routine measurement of the plybond strength of paperboard. Donahue John F., Jr., Versepunt H. W.), Tappi, 1957, 40, № 5, 311—313 (англ.)

Предложен усовершенствованный метод определения связи между слоями картона на аппарате Моллена со спец. приспособлением. Метод этот более удобен и легче воспроизводим по сравнению с другими методами, включая метод, основанный на использовании аппаратов для измерения прочности на растяжение.

Е. Гурвич

**63155 К. Основы процесса размола: теория усовершенствования характеристик целлюлоз для бумажного производства путем механической обработки.** Эмертон (Fundamentals of the beating process: the theory of the development in pulps of papermaking characteristics by mechanical treatment. Emerton Hector William. Kenley (Sy.), Brit. Paper and Board Ind. Res. Assoc., 1957, xvi, 198 pp., ill., 42 sh.) (англ.)

**63156 К. Перспективы экономики бумажной промышленности Франции.** Серкле (Le destin économique de l'industrie du papier en France. Cercler René. Paris, Plon, 1957, VIII, 212 p., ill., 990 fr.) (франц.)

**63157 Д. Анализ целлюлоз, окисленных двуокисью азота и периодатом натрия.** Мишель (Analyse fonctionnelle sur la cellulose oxydée par le peroxyde d'azote et le periodate de sodium. Michel Jean-Marie. Thèse ingr. doct., Fac. sci. Univ. Paris, 1957, 412 p., ill.) (франц.)

**63158 П. Получение древесной массы из лиственной древесины.** Либби, О'Нил (Production of groundwood pulp from hardwood. Libby Clarence E., O'Neil Frederic W.) [New York State College of Forestry] Канадск. пат. 516335, 6.09.55

В варочный котел помещают балансы не короче 61 см или незначительно длиннее; в котле для удаления воздуха создают вакуум  $\geq 658$  мм (в частном случае  $\geq 508$  мм), при этом же вакууме, не прерывая его, заполняют котел варочной жидкостью, состоящей из неокислого водн. р-ра растворимой, содержащей S соли и щелочи. Варочная жидкость предназначена для размягчения в-в, связывающих древесные волокна без их удаления. Массу нагревают до т-ры, превышающей



т-ру кипячения варочной жидкости под давл. 1 ати, поддерживая указанную т-ру, жидкость и балансы подвергают гидравлич. давлению, значительно превышающему давление пара, соответствующее т-ре варки  $\geq 10,5$  ати; давление спускают и извлеченные из котла балансы подвергают размолу. К варочной жидкости добавляют смачивающее в-во, понижающее поверхностное натяжение на границе жидкости и поверхности древесины. Ю. Вендельштейн

**63159 П. Дефибрирование предварительно-пропитанного лигноцеллюлозного материала.** Магнусон (Defibering presoaked lignecellulose. Magnuson Gunnar) [Aktiebolaget Defibrator] Канад. пат. 517294 11.10.55

Усовершенствованный метод произ-ва целлюлозы из лигноцеллюлозных материалов (ЦМ), отличающийся тем, что его в виде щепы предварительно пропитывают водным варочным р-ром неорганич. химикатов, при т-ре  $\sim 20^\circ$  в течение 4—28 час., после чего щепу обрабатывают паром при  $\sim 150$ — $170^\circ$  (т-ра, при которой заметно размягчается средняя пластинка волокон) и дефибрируют в этих условиях, поддерживая указанную т-ру. М. Белецкая

**63160. П. Способ и установка для получения высокопроцентной варочной кислоты на сульфит-целлюлозных заводах.** Рит (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung hochprozentiger Kochsäuren für die Zellstoffabrikation nach dem Sulfittverfahren. Rieth Karl). Пат. ФРГ 964740, 29.05.57

Для укреплении башенной к-ты используется только  $\text{SO}_2$  (I), выделяющаяся при сдвухках и из отработанной к-ты и остающаяся непоглощенной обычным способом. Установка состоит из двухэтажной поглотительной башни, заполненной нейтральной насадкой (кольца Рашига); для орошения нижней части применяется башенная к-та, а верхней — холодная вода. I поступает в нижнюю часть башни, последовательно проходит оба этажа, где и поглощается; кол-во подаваемой воды не должно превышать 10% кол-ва, подаваемой башенной к-ты; скрепленная к-та добавляется к варочной. Должно быть предусмотрена возможность повторной циркуляции жидкости верхней части башни. Насадка верхней части должна быть мельче, а нижней крупнее. Удастся использовать 90—95% всей I, находящейся в сдвучных газах и вернуть ее в варочную к-ту в виде своб. I и за сутки повысить крепость на 0,1—0,2%, а за 10—14 суток довести крепость до 6—8%. Приведена схема. А. Попов

**63161 П. Способ отбелки волокнистых материалов, в частности целлюлозы.** Дитлен (Verfahren zum Bleichen von Faserstoffen, insbesondere Zellstoff. Dietlen Otto). Пат. ФРГ 958617, 21.02.57

Отбелку производят в двухходовом вертикальном отбельнике, снабженном пропеллером для перемещения массы. В нижней части одного из каналов имеется карман, отделенный от него сеткой, через которую насосом отбирается часть белильного р-ра (БР), направляемого на регенерацию. Для поддержания постоянной концентрации в верхнюю часть добавляется такое же кол-во свежего БР, подаваемого из бака регенерационной установки. Последняя состоит из вращающегося электрода, диафрагмы, неподвижного электрода, переливной трубы и бака для регенерированного БР; расход электроэнергии ниже, чем при электролизе р-ра NaCl. Отбелка может быть одноступенчатой и осуществляться хлорной водой или р-ром белильной извести или двухступенчатой: хлорной водой и белильной известью (установка двух регенераторов). Концентрация массы 5—7%, продолжительность оборота  $\sim 15$  мин., т-ра 20— $27^\circ$ , содержание активного хлора 0,5—0,7%. Для непрерывной отбелки устанавливают последовательно два или несколько отбельников. А. Попов

**63162 П. Способ повышения скорости растворения листов нитрованной сульфитцеллюлозы.** Ферлонг (Verfahren zur Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit von nitriertem schichtförmigen Sulfitzellstoff. Furlong Ronald Arthur) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Пат. ФРГ 946877, 9.08.56

Листы сульфитной целлюлозы подвергают измельчению не перед нитрованием, как это делается обычно, а перед, во время или после первой промывки или варки нитрованного продукта. 10 г нитроцеллюлозы (11,7% N) с вязкостью 8 пуаз, содержащей 0,5% воды, полностью растворяются при слабом перемешивании в 100 г смеси, состоящей из 25% какого-либо алифатич. эфира, 20% алифатич. спирта и 55% ароматич. углеводорода, в течение 15 мин., вместо 100 мин., требуемых для растворения при отсутствии измельчения. М. Фишбейн

**63163 П. Циклический способ варки и регенерации химикатов.** Элльер (Cyclic pulping and chemical recovery process. Helleur Donald) [Price Brothers and Co., Ltd]. Канад пат. 516150, 30.08.55

В циклич. процессе регенерации тепла и химикатов из отработанных щелоков (ОЩ) после варки лигноцеллюлозного материала с сульфитным р-ром с аммониевым основанием к ОЩ добавляют  $\text{MgO}$ , отгоняют  $\text{NH}_3$ , остаток концентрируют, сжигают и прокаливают в топке парового котла, получая  $\text{SO}_2$  и магнезальную золу ( $\text{MgO}$ ), которую направляют на следующую операцию отгонки  $\text{NH}_3$  из ОЩ; из регенерированных  $\text{NH}_3$  и  $\text{SO}_2$  и воды получают свежий р-р для последующей варки. Ю. Вендельштейн

**63164 П. Получение производных бензойной кислоты из лигнина.** Оива Саити, Касима Хироси [Дзайдан ходзин ногути кенкюсю]. Японск. пат. 8933, 7.12.55

30 г лигнина, 350 г  $\text{HgO}$  и 70 г 10%-ного р-ра NaOH нагревают 4 часа в автоклаве при 175— $180^\circ$ , охлаждают, подкисляют минер. к-той, фильтруют, фильтрат экстрагируют эфиром или бутанолом; полученный экстракт экстрагируют р-ром  $\text{NaHCO}_3$  и получают 17% м-оксибензойной к-ты, т. пл. 137— $138^\circ$ . Оставшийся р-р упаривают и кипятят со щелочью. Получают 23% 2,5-диоксибензойной к-ты, т. пл. 154— $155^\circ$ .

Э. Тукачинская

**63165 П. Получение 3,4-диоксибензойного альдегида из лигнина древесины сосны.** Оива Саити, Касима Хироси [Дзайдан ходзин ногути кенкюсю]. Японск. пат. 4677, 18.06.56

40 ч. щел. лигнина в 40 ч.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  перемешивают 1 час при  $\sim 20^\circ$ , продукт выливают в 400 ч. воды и получают 36 ч. модифицированного лигнина (I). 10 ч. I в 13%-ной щелочи, 10 ч. буры и 50 ч.  $\text{CuO}$  нагревают 3 часа при 220— $230^\circ$  в автоклаве в токе кислорода при 5  $\text{кг/см}^2$ ; продукт подкисляют HCl, остаток промывают  $\text{H}_2\text{O}$ , фильтрат и промывную жидкость экстрагируют р-рителем и получают 43% 3,4-(HO) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$  (II). Без буры выход II составлял 27%.

Э. Тукачинская

**63166 П. Способ окраски в массе бумаги, картона и волокнистых плит.** Яйме, Хехлер (Verfahren zum Anfärben von Papier-, Pappen- und Faserplattenstoff in der Masse. Jaime Georg, Hechler Erwin) [Zschimmer & Schwarz, Chemische Fabrik und Gerbstoffwerk Oberlahnstein A.-G.]. Пат. ФРГ 957361, 31.01.57

В процессе окрашивания в массе бумаги, картона и волокнистых плит щел. гуматами (ЩГ) применяют для осаждения соли Fe (напр.,  $\text{FeSO}_4$ ) и 3-валентного Cr. Патентуется также окрашивание указанным способом соломы. Применение солей Fe и Cr, вместо обычно применяемого сульфата Al, позволяет получать более глубокие окраски, особенно в случае окра-

пшавания соломы. Примеры: а) сульфитную целлюлозу размалывают 20 мин. при 6%-ной конц-ии, добавляя 8% ШГ (на сухое в-во) получают степень помола (СР) 70° ШР (в отсутствие ШГ СР 50°); размалывают водой до 0,75%-ной конц-ии и осаждают 6%-ную (на сухое в-во)  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , формуют, сушат и получают лист плотностью 75 г/м<sup>2</sup> с степенью светлости (СС) 19,45%. При замене сульфата Al 6%  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  получают СС 15%, а с 6%  $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$  СС 15,9% и, в обоих случаях, темно-коричневую окраску. При такой же обработке с сульфатной целлюлозой получают СС 16,23% с сульфатом Al и 13,82% с сульфатом Fe; б) массу из соломы [полученную варкой соломы злаковых с 14,59%  $Ca(OH)_2$ ] размалывают при 6%-ной конц-ии при добавлении 8% ШГ до СР 50° ШР и обрабатывают далее аналогично (а): с сульфатом Al получают слабую коричневатую окраску при СР 12,27%; с  $FeSO_4$  — глубокую, черно-коричневую окраску при СС 10,32%.

Ю. Вендельштейн  
63167 П. Каннфольно-мочевинная проклейка в бумажном производстве. Оно (Ohno Tosaku) [Дзюдзе сейси кабусики кайся]. Японск. пат. 1604, 7.03.56

90 кг беленой целлюлозы в виде 3%-ной суспензии обрабатывают 90—135 кг белой глины и 9 кг каннфоль в качестве проклеивающего р-ра (5%-ного); смешивают с 0,9 кг мочевины в виде 10%-ного водн. р-ра и обрабатывают 18 кг  $Al_2(SO_4)_3$  (10%-ным р-ром). Смесь сортируют обычным способом.

Э. Тукачская  
63168 П. Способ очистки макулатуры от типографской краски и пропитывающихся веществ. О'Флинн (Paper deinking and dewaxing process O'Flynn Denis J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2776209, 01.01.57

В размалывающий аппарат при размоле макулатуры в водн. среде при pH 7—9 (введение 5%-ного р-ра NaOH) добавляют мочевины (~ 5% от веса волокна); размолом ведут при 70—100° в течение ≤ 15 мин. А. П.

63169 П. Удаление печатных красок и отбелка макулатуры. Масси, Гудвилл (De-inking and bleaching of paper. Massey Peter J., Goodwill Frederick C.) [St. Regis Paper Co.]. Канад. пат. 510562, 1.03.55

Удаление печатной краски с макулатуры (М) осуществляют разбавлением М до конц-ии 3—5% в горячей (т-ра ~ 50°) водной среде, содержащей 0,8—1,5%  $Na_2O_2$  и 4—8% предпочтительно 6%  $Na_2SiO_3$  по отношению к весу сухой М. Молекулярное отношение  $Na_2O$  к  $SiO_2$  1:1,4—1:2,5—1:3. Полученную массу варят при 52°—93,3° в течение 3—5 час. Затем ее промывают до полного освобождения от печатной краски и обесцвечивающих реагентов. Промытую массу отбеливают.

М. Белецкая  
63170 П. Получение однородного бумажного листа. Мак-Кунстон, Давенпорт (Manufacture of unified sheet material. McQuiston Raymond C., Davenport Frank E.). Канадск. пат. 518632, 15.11.55

Для получения однородной бумаги (Б) с высоким содержанием резины из водн. волокнисто-колл. суспензии: а) целлюлозное волокно размалывают в воде до получения нужной суспензии; б) кондиционируют добавлением небольших кол-в  $Cr_2(SO_4)_3$  и  $Al_2(SO_4)_3$ ; в) суспензию подщелачивают до pH > 10, прибавляя силикат щел. металла в кол-ве, обеспечивающем введение ≥ 5%  $SiO_2$  на вес волокна; г) прибавляют каучуковый латекс в кол-ве ≥ 30% сухого в-ва от веса сухого волокна; д) вводят небольшое кол-во  $Cr_2(SO_4)_3$ , недостаточное для отложения латекса на волокне, но достаточное для регулирования отложения без коагуляции в ближайшей стадии; е) прибавляют  $Al_2(SO_4)_3$  в кол-ве, достаточном для осаждения частиц латекса на волокне и установления pH 4—6 (в частном случае

4—8—5,2); после полного отложения белые воды осветляются; ж) суспензию разбавляют водой до конц-ии, необходимой для изготовления Б, и подкисляют, подерживая в процессе изготовления Б pH 4,8—5,2; з) суспензию обезвоживают и изготавливают Б на машине, получая практически свободные от латекса белые воды. После стадии (г) и перед стадией (е) прибавляют дисперсию белкового защитного коллоида.

Ю. Вендельштейн  
63171 П. Папиросная бумага. Шёнбаум (Cigarette paper. Schoenbaum Alexander W.) [The American Tobacco Co.]. Пат. США 2775970, 01.01.57

Патентуется папиросная бумага (Б), содержащая ≥ 0,5 и ≤ 2 вес.% NaCl, в частности 1 вес.% NaCl, и ≥ 0,1 и ≤ 1,0 вес.% карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), гуммиарабика, оксигетилцеллюлозы, камеди бобов розового дерева, траганта, альгината Na, растворимого в воде оксипропилового эфира метилцеллюлозы или карбоксиметилцеллюлозы, в частности 0,2 вес.% КМЦ, в качестве задерживающего стогорание в-ва. Эта Б в процессе курения папиросы образует белую полосу золы, которая обволакивает золу табака и препятствует ее падению. Пример. В середине сушильной секции бумагоделательной машины устанавливают два вальца, нижний из которых частично погружен в ванну с р-ром NaCl и КМЦ, а верхний покрыт войлоком. Б пропускают между вальцами, причем нижний смачивает, а верхний отжимает Б. Конц-ии NaCl и КМЦ или другого из указанных задерживающих горение в-в подбирают так, чтобы в зависимости от сорта Б ускоряющее горение действие NaCl было регулировано добавлением КМЦ. Пропитанная Б смягчает вкус и запах табачного дыма.

Ю. Вендельштейн  
63172 П. Копировальная бумага и способ ее получения. (Transfer sheet and method of making same) [Columbia Ribbon & Carbon Manufacturing Co., Inc.]. Англ. пат. 733472, 13.07.55

Патентуется изготовление 3-х типов копировальной бумаги для гектографа, состоящей из копировального слоя (КС), содержащего растворимый краситель (К), напр. кристаллич. фиолетовой метилвиолет, бриллиантовый зеленый в носителе (из материала с преобладанием воска), равномерно распределенный в толще КС, и из защитного слоя (ЗС) с преимущественным содержанием воска. Тип. 1: Для предотвращения перемещения К из КС в ЗС (что приводит к слабым копиям) ЗС наносят в жидком виде (расплавленный или растворенный в летучих р-рителях материал) путем обрызгивания поверхности КС с одновременным охлаждением или испарением р-рителя; благодаря этому на поверхность КС попадают мельчайшие твердые частицы ЗС, не поглощающие К из КС. Тип. 2: КС покрывают очень тонким промежуточным восковым слоем (ПС), материал которого растворяют в летучем р-рителе, напр. в  $CCl_4$ , сольвент нафте или трихлорэтилене, не растворяющем К и содержащем также синтетич. в-во, придающее прочность ПС, напр. хлорированный каучук. На ПС наносят обрызгиванием ЗС; толщина ЗС и ПС не должна превышать соответственно 0,005 мм и 0,0025 мм, а их общая толщина 0,005 мм; ПС толщиной 0,0013 мм можно отлить из смолы или целлюлозного материала вместо воска; (примерный состав (в вес. ч.) а) поливинилацетат 2, трихлорэтилен 143 и «Santiciser» (торговая марка) 0,25 и б) этилцеллюлозы 1 и  $CCl_4$  158. Тип 3: КС покрывают ЗС из воска, содержащим значительные кол-ва К, не растворимого в воде и растворимого в спиртах, напр. в  $C_2H_5O$ ; смешение К (ряда дифенил- или трифенилметана) происходит в пограничном слое между КС и ЗС, причем К не пачкает рук; ЗС можно покрывать дополнительным слоем из воска или металлич. фольги,



не соприкасающейся с КС. Защитное покрытие можно применять к различным видам копировальной бумаги, кроме гектографной.

Ю. Вендельштейн  
63173 П. Способ получения светоконий, синьки (Verfahren zur Herstellung von Lichtpausmaterial) [Kalle & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 300626, 16.10.54

При изготовлении бумаги для диазотипии на бумагу наносят водн. суспензию нерастворимой в воде синтетич. смолы (СС) и высушивают таким образом, чтобы на поверхности не образовалась сплошная пленка СС, а частицы последней располагались друг от друга на расстоянии  $< 1 \mu$ . В качестве СС особенно рекомендуются поливинилные, полистирольные и полиакриловые соединения.

Ю. Вендельштейн  
63174 П. Состав для поверхностного покрытия бумаги и способ его нанесения. Бербер (Coated paper composition and process for producing same. Barber Edwin J.) [Hercules Powder Co.]. Канад. пат. 516316, 6.09.55

Состав для поверхностного покрытия печатной бумаги состоит из 100 весовых водонерастворимых, неорганических частиц пигмента, к которому добавляется в качестве связующего 5—15 ч. (вес.) водорастворимой Na-карбоксиметилцеллюлозы или водорастворимой аммонийкарбоксиметилцеллюлозы.

М. Белецкая  
63175 П. Клей для многослойного картона или фанеры. Хаякава, Морита (Hayakawa Eiji, Morita Yazaemon) [Kogei Gidzocujintei]. Японск. пат. 5987, 26.08.55

Патентуется смесь, состоящая из 5—40% крахмала, 0,2—5% карбоксиметилцеллюлозы и альгината Na и  $< 20\%$  бентонита, каолина, кислой глины или силиката Na.

Э. Тукачневская  
63176 П. Бумажная упаковка для битумов и подобных материалов. Тешнер (Papierbehälter für Bitumen oder ähnliche Füllgüter. Teschner Guntner) [Natronzellstoff- und Papierfabriken Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 966409, 1.08.57

В процессе изготовления тары для расплавленных битумов и подобных материалов в виде бумажных мешков, картонных бочек и др. бумажных форм, с покрытием внутренней стороны тары, позволяющим свободно снимать тару с застывшего битума, применяют покрытия из смоляного клея или мыла из жирных к-т или их смесей, в данном случае с добавлением синтетич. производных целлюлозы (которыми покрывают предварительно в смеси с каолином или очень сильно набухающими глинами). Предварительное покрытие метилцеллюлозой, карбоксиметилцеллюлозой или гликолатом целлюлозы внутренней стороны устраняет пористость бумаги или картона применяемых для изготовления тары и создает условия для равномерного покрытия клеем и мылом, и, следовательно, для свободного съема тары с застывшего битума. Патентуемый способ предпочтительнее применявшейся до сих пор обложки тары  $\text{CaCl}_2$  растворимым стеклом и т. п., часто не достигающей цели.

Ю. Вендельштейн  
63177 П. Упругий упаковочный материал. Браун (Cushioned wrapping material. Brown Paul) [Packaging Materials Corp.]. Пат. США 2714570, 2.08.55

Гибкие листы (Л) гофрированного упаковочного материала представляют собой (Л), на одной поверхности которых имеются параллельные гофры (Г), образованные из рыхлоотливой целлюлозной массы. Эти Г, по существу, толще, чем части Л, находящиеся между ними, но последние отливаются одновременно с Г из той же целлюлозной массы. На оборотной стороне Л под Г имеются неглубокие желобки, образующие параллельные полосы на плоской поверхности. Поперек Г, на глубину, меньшую, чем их толщина,

проходят дорожки, не образующие выступов на оборотной стороне листа. Эти дорожки обеспечивают создание ровной, уменьшенной нижней поверхности и гибкость Л, армированного с оборотной стороны полосками, располагающимися поперек направления Г, на некотором расстоянии друг от друга, и образующими внутренние полости с оборотной стороны Л, под Г.

М. Белецкая

См. также: Белящие средства. Получение  $\text{ClO}_2$  61626. Целлюлоза хлопковая 63178. Спектры 63261. Термич. деполимеризация целлюлозы 63324. Эфиры целлюлозы. Карбамилэтилирование 63180. Этилцеллюлоза, гидродинамич. характеристики 63275. Сорбция и диффузия 63280. Выпарная установка многокорпусная 61251. Устройство для разрушения пены в выпарных аппаратах 61253. Лигнин, использование в СК 63014. Изделия из бумаги 62899. Способ и приспособление для покрытий бумаги 62902. Сточные воды 61397

## КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы К. М. Маркузе, А. И. Матецкий

63178. Итоги и перспективы работы в области исследования целлюлозы хлопкового волокна. Усманов Х. У. В сб.: Материалы Межресп. совещания по координации научно-исслед. работ по хлопководству. 1957, Ташкент, АН УзССР, 1957, 141—145

Проведенными в химическом ин-те АН УзССР работами с помощью метода меченых атомов установлено, что целлюлоза (Ц) появляется в первые 2—3 дня развития хлопкового волокна; степень ее полимеризации резко возрастает к 15 дням. Мол. вес. Ц является основным критерием зрелости хлопка. Синтез молекулы Ц происходит путем поликонденсации. Разработан термодинамич. метод определения плотности Ц и показано, что по мере созревания хлопка происходит уплотнение структуры. При увеличении периода коагуляции и изменении кислотности среды получено более водостойкое (чем вискоза) искусств. волокно. Предложен хим. метод отделения пуха от семян (разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Исследована фотохим. деструкция Ц хлопка в связи с проблемами машинного сбора. Л. Бельский

63179. Исследования зрелости хлопка-сырца с различной длиной волокна методами тройного дифференциального окрашивания; измерения ширины ленточки и использование микронера. Рони (Contribution à l'étude de la maturité des bourres de coton brut de diverses longueurs de soie par triple teinture différentielle, mesure de la largeur de ruban et l'emploi du micronaire. Rony L. J.), Bull. Inst. text. France, 1957, № 68, 31—52 (франц.; рез. англ.)  
Ранее показано (см. РЖХим, 1958, 45396) для образцов хлопка (Х) с длиной волокон 25—28 мм и шириной ленточки в пределах 19  $\mu$ , что методом дифференциального окрашивания определяется не стандартная зрелость, а толщина стенки волокон Х. Исследованием образцов Х различных селекционных сортов разной длины (18—34 мм) и ширины ленточки (15,6—26,7  $\mu$ ) установлена зависимость между зрелостью и результатами дифференциального крашения. Титр волокон, окрашенных в зеленый цвет, зависит от ширины ленточки волокна, что должно учитываться при получении соответствующих кривых распределения, характеризующих наличием крутого подъема в начальной части. Толщина стенки волокон повышается в соответствии с увеличением зрелости пропорционально средней ширине ленточки, достигает максим. значения (2,03  $\mu$ ) для ленточки шириной 18,5  $\mu$  и

затем снова снижается. Дифференциальное крашение дает точные результаты при соблюдении определенных условий; оно должно выполняться при т-ре кипения, с обратным холодильником. Кривые для стандартных образцов могут быть получены за несколько часов (ордината-титр волокон в децетексах, абсцисса — число волокон).

Л. Белецкий  
63180. Новый метод химического модифицирования хлопка — карбамилэтирование. Мартель (Une nouvelle méthode de modification chimique du coton la carbamoyl — ethylation. Martel Albert), Ind. text., 1957, № 848, 540—542 (франц.)

Акриламид  $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$  активно реагирует с хлопком в присутствии основного катализатора с образованием карбамилэтилового эфира целлюлозы. Дан обзор патентов, касающихся методов получения нового продукта и его свойств. Карбамилэтилированная ткань не теряет мягкости, а ее прочность к разрыву и истиранию, а также устойчивость к нагреванию, гниению и плесени заметно повышается. Проявляется также более интенсивное окрашивание кубовыми красителями. При кипячении в р-ре NaOH происходит некоторое расщепление эфирной связи и часть карбамилэтильных групп переходит в карбоксильные.

О. Славина  
63181. Рами и крапива. Госсенс (Ramie et orties. Goossens Marcel), Ind. text., 1957, № 849, 569—573 (франц.)

Обзор. О. Славина  
63182. Значение исследовательских работ для дальнейшего развития шерстяной промышленности. Лундгрэн (Research holds the key to wool's future. Lundgren H. P.), Wool, 1957—1958, 2, № 5, 4—5, 7, 9, 11, 13, 17 (англ.)

Обзор работ, выполненных и намеченных к проведению в Западной Областной Исследовательской лаборатории в городе Албани (США) (исследование строения шерсти, придание устойчивости к щелочам, снижение способности к свойчиванию и усадке).

А. Матецкий  
63183. Диазотирование шерсти. Земплэн, Мештер, Паллош (A gyapjú diazotálásának kérdéséről. Zemplén Géza, Mester László, Pallos László), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 3—4, 351—361 (венг.)

Опыты по уточнению действия  $\text{HNO}_2$  на шерсть (Ш) имеют ли место диазотирование или образование нитрогруппы, или обратное связывание  $\text{HNO}_2$  установили, что наряду с присоединением  $\text{HNO}_2$  на Ш образуется диазогруппа и что только она участвует в р-циях при крашении Ш. Выявлена высокая светочувствительность Ш, обработанной  $\text{HNO}_2$ , присущая именно диазосоединениям. Полная аналогия между кривыми УФ-спектров Ш, обработанной  $\text{HNO}_2$ , и, напр., 1-диазо-2-нафтол-4-сульфоновой к-ты, также подтверждает наличие у этой Ш диазогруппы. При сочетании диазотированной Ш с фенолами получаются соответствующие окрашенные соединения, если только Ш не была предварительно подвергнута облучению. По-видимому, при диазотировании тирозин Ш образует соединение типа диазооксида, участвующее в дальнейшем придании образцу окраски.

С. Розенфельд  
63184. Содержание в шерсти триптофана. Грэхэм, Стейгем (Tryptophan content of wool. Graham D. R., Statham K. W.), Nature, 1958, 181, № 4612, 861 (англ.)

Применен усовершенствованный метод колич. определения в шерсти (Ш) триптофана (Т). 30 мг Ш с известным содержанием влаги вводят в р-р 100 мг л-диметиламинобензальдегида в 18,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; смесь оставляют в темноте при т-ре  $\sim 18^\circ$  на 7 дней до растворения Ш, добавляют 0,1 мл 0,01 М  $\text{NaNO}_2$  и по

интенсивности получаемого синего окрашивания колориметрически устанавливают содержание Т. Для отдельных образцов овечьей Ш получены показатели содержания Т: 0,93—1,07%, причем выявлена тенденция к повышению этого показателя для Ш более высокого качества (с меньшим поперечником волокон). Для отдельных разновидностей кератина содержание Т колеблется от 0,54 до 1,08. Это может быть использовано для отличия кератинов от коллагенов, содержащих лишь следы Т.

А. Матецкий  
63185. Переход кератина из  $\alpha$ - в  $\beta$ -модификацию. Бендит (The  $\alpha$ - $\beta$  transformation in keratin. Bendit E. G.), Nature, 1957, 179, № 4558, 535 (англ.)

Исследование рентгенограмм (Р) кератина шерсти с помощью спец. дифрактометра установило, что общепринятые представления о быстрых и заметных изменениях характера Р лишь в пределах растяжения волокон 30—50% и отсутствия таких изменений при значениях растяжения  $< 20\%$  и  $> 50\%$  не правдивы. Фактически изменения Р начинаются при растяжении на  $\sim 5\%$  и проявляются заметно уже при растяжении на 20% без признаков резкого влияния дальнейшего увеличения растяжения (в зоне 30—50%). Выявлено также влияние на характер Р т-ры и относительной влажности.

А. Матецкий  
63186. Реакционная способность дисульфидных связей растянутых волокон шерсти. Хьюман, Линдлей (The reactivity of the disulfide bonds of stretched wool fibers. Human J. P. E., Lindley H.), Text. Res. J., 1957, 27, № 11, 947 (англ.)

Содержание цистина и исходной шерсти (100%) снижается у образца, обработанного (для перевода цистеиновых боковых остатков в S-карбамилметаллцистеиновые группы) 0,5 М тиогликолата Na (рН 5,0), а затем р-ром йодоацетамида (рН 9,0), до 5,5%. Если восстановление тиогликолатом Na проводить в условиях растяжения волокон на 90% от их исходной длины, то содержание цистина уменьшается еще более, доходя до 4,1%. Наблюдаемое повышение хим. активности растянутых волокон по-видимому, связано с изменением конфигурации цепей при переходе  $\alpha$ -кератина в  $\beta$ -модификацию.

А. Матецкий  
63187. Кислотная емкость шерсти. Петер, Михалик (A gyapjú savfelvételle. Péter Ferenc, Michalik Béla), Magyar textiltechn., 1957, № 3, 128—132 (венг.)

Изучено присоединение  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 и 0,01 н.) к предварительно очищенной (содержание жира 0,12%, влажность 0,22%) шерсти (Ш) в зависимости от т-ры (20—60—100°) и модуля ванны (от 30/4 до 120/4). Главным регулирующим фактором связывания к-ты является не конц-ия р-ра, а соотношение кол-в к-ты и Ш. С уменьшением этого показателя равновесие сдвигается в сторону Ш. С повышением т-ры повреждение Ш в результате гидролиза усиливается. По экономическим соображениям, а также для уменьшения повреждения Ш рекомендуется работать при миним. модуле. С увеличением длительности кол-во связанной к-ты повышается, но (особенно при высоких т-рах) проходит в результате гидролиза через максимум.

С. Розенфельд  
63188. Новый подход к определению степени доступности шерсти для различных сорбируемых веществ. Брадбери (A new approach to the determination of the accessibility of wool to sorbates. Bradbury J. H.), Text. Res. J., 1957, 27, № 10, 829—831 (англ.)

Для оценки степени доступности шерсти для отдельных сорбируемых в-в требуется рассчитать объем занятого последними пространства внутри шерсти при насыщении. Для этого необходимы точные определения содержания влаги и объема набухания в условиях



насыщения. Допускается также, что сорбция происходит без изменения плотности сорбируемого в-ва.

А. Матецкий  
63189. Микроскопические исследования процесса набухания белковых волокон. **Бобет** (Mikroskopische Quellungsuntersuchungen an Proteinfaserstoffen. Bobeth Wolfgang), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1958, 8, №1, 40—44 (нем.).

По характеру набухания под действием конц. (>50%-ных) р-ров  $H_2SO_4$  различают следующие группы белковых волокон: 1) обнаруживающие увеличение длины при разрыве на отдельные участки кажущегося внутреннего канала (К) (волокна казеиновые, из белка земляного ореха, сои); 2) проявляющие в большей или в меньшей степени усадку при сплюсывании К (натуральный шелк); 3) сохраняющие К без дополнительных видимых изменений (шерсть).

Т. Анцифрова  
63190. Химическое повреждение шерсти. Часть 2. Действие щелочных растворов. **Хауфф, Уилс, Бомонт** (Chemical damage in wool. Part 2. Effects of alkaline solutions. Houff Wm. H., Wills C. J., Beaumont R. H.), Text. Res. J., 1957, 27, № 3, 196—199 (англ.).

Исследованы свойства шерсти (Ш) после ряда обработок путем сопоставления изменений содержания лизина и лантаниона (Л), определяемого методом хроматографии на бумаге, и характера кривых зависимости удлинения от нагрузки. Обнаружено образование Л в Ш после кипячения в р-ре даже при pH 4,5, а также после нагрева при 150° при атмосферном давлении. Установлено, что щел. обработка при ~20° влияет на свойства Ш только при pH > 10. Повышение т-ры очень усиливает повреждение Ш щел. р-рами. Степень изменения механич. свойств почти пропорциональна повышению содержания Л, характеризующего степень разрушения Ш. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 31164.

А. Болденко  
63191. Исследование поведения при крашении грубой шерсти остивых и мертвых волокон. **Ничке** (Untersuchung über das färberische Verhalten grober markstrangführender Haare in Mischwollen. Nitschke Gerd), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, 8, № 8, 330—339 (нем.; рез. русск., англ.).

Для окрашенных волокон (В) грубой шерсти с внутренним каналом выявляется некоторое критич. значение поперечника, выше которого они кажутся светлее пуховых В. Способность к окрашиванию мертвого волоса проявляется неодинаково по отношению к красителям (К) различных групп. Обнаруживаемые визуально отличия в окраске зависят в основном от характера распределения К на В и в меньшей степени от кол-ва присоединенного К. В с внешним кольцевым распределением К кажутся светлее В, однородно прокрашенных до внутреннего канала, в результате влияния последнего на характер отражения света. В мертвого волоса присоединяют кислотные К с меньшей скоростью, но более прочно, чем пуховые. Эти отличия связаны с проявляемым пуховыми В заметно большим набуханием сравнительно с В остивыми и мертвыми.

А. Матецкий  
63192. Исследование волокон кроличьей шерсти. XV. Сжатие в массе с неравномерной плотностью. XVI. Поведение волокон, подвергнутых многократным деформациям сжатия в массе в среде воздуха или дистиллированной воды. **Икэда, Окадзима** (Ikeda Sakio, Okajima Saburo), Sanyo gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1957, 13, № 6, 392—398; № 7, 466—471 (японск.; рез. англ.).

Исследование релаксации волокон кроличьей шерсти (Ш) после сжатия осложняется трудностью приготовления образца равномерной плотности. Для соответ-

ствующих расчетов, принимая, что образец состоит из ряда слоев различной (но одинаковой внутри слоя) плотности, выведена ф-ла:  $t(p + c)^{\beta} = k$ , где  $t$  — уд. толщина при сжатии  $p$ ;  $\beta$ ,  $c$  и  $k$  — константы. С повышением неравномерности образца по плотности  $t$  уменьшается при небольших и возрастает при больших сжатиях;  $\beta$  сохраняет постоянное значение;  $c$  и  $k$  — изменяются. Свойлачивание Ш проводят в водн. р-рах или при запаривании, так как в этих условиях скорость процесса больше, чем в воздушной среде. В результате сравнительного изучения поведения волокон Ш двух видов ангорского кролика при последовательных многократных деформациях сжатия в массе в воде и на воздухе установлено, что уд. толщина слоя волокон (в  $см/г\cdot см^{-2}$ ) при данном давлении  $p$  уменьшается с увеличением числа циклов сжатия при испытании в воде, а также и на воздухе (в меньшей степени). Наклон прямой на графике  $lg t / l g p$  зависит от разновидности волокон. Часть XIV см. РЖХим, 1958, 31123.

А. Пакшвер  
63193. Физиологические свойства шерстяных изделий. **Мехельс** (Über physiologische Eigenschaften von Wolltextilien. Mechels Otto), Melliand Textilber., 1957, 38, № 5, 527—531 (нем.; рез. англ., франц., исп.).

Обзор (теплоизолирующие свойства; способность к поглощению и отводу пота; воздухопроводность; методы испытания и аппаратура; сравнительные данные для изделий различного сырьевого состава и структуры). Библ. 7 назв.

А. Матецкий  
63194. Гетерогенное нитрование искусственного шелка в связи с его слоистым строением. **Хаяма** (Hayama Shigeru), Koré kagaku daasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 1066—1070 (японск.).

При нитровании искусств шелка в сухом состоянии скорости р-ции на поверхности и внутри волокон различны, чего не наблюдается при обработке волокон в мокром состоянии. Методами микроскопии установлено, что отдельные разновидности искусств. шелка отличаются между собой по своему внутреннему слоистому строению, что отражается также на отличиях соответствующих коэф., характеризующих скорость проникновения внутрь химич. реагентов. Син Мен Хен

63195. Устойчивость белизны изделий из лионского шелка. **Роша** (De la permanence du blanc en articles «Soierie Lyonnaise». Rochas Paul), Teintex, 1958, 23, № 1, 7, 9—10, 13, 15—16, 19, 21—22 (франц.).

Для выяснения причин пожелтения белого натурального шелка (Ш), наблюдающегося при повышенной т-ре или при облучении солнечным светом (образец, хранившийся при 20° и 65% относительной влажности в течение 3 лет, не пожелтел), сконструирован аппарат, в котором поддерживается постоянная т-ра в различных условиях: влажности, вакуума (до  $10^{-5}$  мм рт. ст.), присутствия  $O_2$ ,  $N_2$ . Найдено, что при 100° в течение 180 час. в вакууме и в сухом  $N_2$  пожелтения не происходит как в темноте, так и на свету; незначительное пожелтение наблюдается в атмосфере влажного  $N_2$ , значительное — в сухом  $O_2$  и еще большее — во влажном  $O_2$ . Под действием света процесс пожелтения еще усиливается. Точные исследования инсоляции под различными фильтрами установили, что фотохим. пожелтение Ш вызывается не видимым светом, а УФ-лучами. Таким образом, р-ция происходит между фибрином,  $O_2$  и  $H_2O$ . Ш, поврежденный, напр., интенсивной перекисной отбелкой, обработкой  $HCOOH$  или  $CH_3COOH$  для придания «скрипа», легче желтеет, чем неповрежденный, особенно при стирке в присутствии мыла или моющих в-в. Причины пожелтения, а также потери прочности вискозного шелка заключаются в повреждении его при обработках к-тами или  $NaClO$

с образованием альдегидных или кетонных функциональных групп.  $\text{NaClO}_2$  не дает таких соединений, вследствие чего отбелка им обеспечивает устойчивую белизну. Оптич. белители разрушаются фотохимически под действием УФ-лучей, теряя свою флуоресценцию и образуя окрашенные в желтый цвет продукты разложения; поэтому из их числа следует применять по возможности наиболее прочные к свету соединения.

О. Славина

**63196.** Подготовка воды в текстильной промышленности. Бекер (Wasseraufbereitung in der Textilindustrie. Becker K.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1957, 7, № 10, 687—688, 690, 692 (нем.)  
Обзор. Библ. 2 назв.

О. Славина

**63197.** Влияние сульфата натрия при отварке на капиллярные свойства хлопчатобумажных тканей. Бельцов В. М., Изв. высш. учебн. заведений. Технол. текстильн. пром-сти, 1958, № 1, 153—156

Лабораторными опытами установлено, что вопреки существовавшим представлениям введение в варочную жидкость 20 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  не повышает капиллярности хлопчатобумажных тканей и их термич. устойчивости. Такие добавки  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  способствуют осветлению варочной жидкости и достижению большей (на 2—3%) белизны тканей в последующем белении, что особенно важно для тканей с повышенной засоренностью. Повышение конц-ии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в варочной жидкости не дает преимуществ в части защиты целлюлозы от окисления против обеспечиваемой при обычных малых конц-иях  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

А. Матецкий

**63198.** Хлоритное беление тканей. Штутцер В. В., Текстильн. пром-сть, 1958, № 3, 44—47

Обзор (способы произ-ва  $\text{NaClO}_2$ ; свойства и условия применения для беления целлюлозных волокон; корродирующее действие и требования к аппаратуре; применяемые режимы и оборудование). Библ. 25 назв.

А. Матецкий

**63199.** Производственные методы беления текстильных изделий  $\text{NaClO}_2$ . Часть II. Адриан (Procédé industrielle de albière cu chlorit de sodiu a produselor textile. II. Adrian C.), Ind. textilă, 1957, 8, № 5, 218—222 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Преимуществами беления текстильных изделий  $\text{NaClO}_2$  (I) являются: сокращение длительности процесса, исключение повреждения волокон, снижение весовых потерь, обеспечение прочности изделий. К недостаткам метода относятся весьма интенсивная коррозия оборудования, требующая применения спец. антикоррозийных материалов, и высокая стоимость I. Часть I, РЖХим, 1958, 23559.

Г. Маркус

**63200.** Промывка шерстяных тканей. Ленен (Die Wollstückwäsche. Leenen Th.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1958, 13, № 2, 65—70 (нем.)  
Обзор.

**63201.** Влияние моечных процессов на протекание последующих обработок шерстяных изделий. Бранденбургер (Über den Einfluss des Waschprozesses bei der Weiterveredlung von Wollwaren. Brandenburger H.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 12, 1376—1380 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Щелочная среда в процессах мойки шерсти (III) и промывки ленты, пряжи и тканей может приводить к разрушению дисульфидных связей и потере прочности III. Это заставляет обращать внимание на соблюдение режимов процесса в части конц-ии р-ров, т-ры, длительности, а также применять спец. препараты, обеспечивающие очистку III от загрязнений в условиях изoeлектрич. или кислой мойки. Необходимо также проводить нейтр-ию III  $\text{CH}_3\text{COOH}$  после щел. обработок и  $\text{NH}_4\text{OH}$  после действия к-т. Особенно опасны повторные щел. обработки, вызывающие повышенное разрушение III.

А. Матецкий

**63202.** Оценка методов обработки шерсти, придающей ей устойчивость к усадке и свойлачиванию. Сукни (An appraisal of shrink-resistant treatments for wool. Sookne Arnold M.), Text. Res. J., 1957, 27, № 8, 652—661 (англ.)

Для снижения способности шерсти к усадке и свойлачиванию применяют обработки талоидами, окислителями, р-рами щелочей в органич. р-рителях, ферментами, синтетич. смолами, прибегая иногда к комбинированному воздействию двух или нескольких из названных реагентов. Во всех случаях необходимо выделение условий обработки, обеспечивающих ее эффективность без нарушения при этом других важнейших свойств шерсти (мягкости, эластичности, прочности). Прямое практическое значение по технологич. и экономич. показателям пока получают методы, основанные на использовании хлорирования шерсти.

А. Матецкий

**63203.** Механизм химических реакций, вызывающих снижение валкоспособности шерсти. Ирленд (The mechanism of the chemical anti-felting reactions. Earland Christopher), J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 4, T132—T133 (англ.)

Известные химич. методы снижения валкоспособности шерсти, включая описанные Давидсоном и Престонном (см. РЖХим, 1958, 13320), подтверждаются высказанные Александром, Картером и Ирлендом (7. Soc. Dyers and Colourists, 1951, 67, 23) положения о том, что действие только надуксусной к-ты, вызывающей избирательное окисление дисульфидных связей шерсти, не изменяет ее валкоспособности. Для достижения требуемого эффекта необходимо еще параллельно с разрывом дисульфидных связей вызвать окисление остатков тирозина в полипептидных цепях. Поэтому наряду с надуксусной к-той применяют еще и другие реагенты, напр. гипохлориты, щел. р-р перманганата.

А. Матецкий

**63204.** Получение нейтрального бескислотного технического войлока. Альтман К. З., Легкая пром-сть, 1958, № 3, 42—43

Для получения нейтр. бескислотного войлока плотностью до 0,3 г/см<sup>3</sup> следует заменять обычно применяемые для валки р-ры  $\text{H}_2\text{SO}_4$  р-рами, содержащими 30 г/л триэтаноламинового мыла и 15 г/л контакта.

А. Матецкий

**63205.** Исследование процесса сухой карбонизации действием  $\text{HCl}$ . Сануки, Иваката (Studies on dry carbonization with hydrochloric acid. Sanuki Haruo, Iwakata Takeshi), J. Text. Mach. Soc. Japan, 1957, 3, № 2, 36—41 (англ.)

Лабораторными исследованиями установлено, что основными факторами процесса карбонизации лоскута при действии газообразного  $\text{HCl}$  являются абс. конц-ия  $\text{HCl}$ , т-ра и длительность обработки. Влияет также содержание влаги в лоскуте, и лучшие результаты достигаются при обработке при высокой т-ре замоченного лоскута. О достигаемой степени разрушения целлюлозы нельзя судить по изменению ее цвета, как это делается при «мокром» процессе при применении р-ров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сухая и мокрая карбонизации в части разрушения целлюлозы одинаково эффективны, и вопрос о выборе метода карбонизации должен решаться с учетом данных об относительном разрушении шерсти и стоимости обработки для каждого метода.

А. Матецкий

**63206.** Алциан «Икс» — красители для целлюлозных волокон. — (Alcian x dyes on cellulosic fibres.) Dyer, 1957, 118, № 2, 107—108 (англ.)

При применении относящихся к группе ониевых соединений алциановых красителей (АК) сначала готовят маточный р-р: 0,5 ч. АК затирают в пасту с 100 ч. холодной воды, содержащей 15 ч. 30%-ной



$\text{CH}_3\text{COOH}$ . Пасту разбавляют водой 40° до 1 л. Рекомендуется применять мягкую воду, освобожденную от сульфатов, и не вводить анионоактивных в-в во избежание образования с красителем осадка. Для повышения ровноты окраски применяют в качестве выравнивателя лиссоломин А. Крашение начинают при низкой т-ре, постепенно повышая ее до кипения р-ра и продолжают красить при кипении. Для фиксирования АК в щел. ванне проводят обработку кипящим р-ром щелочи после промежуточной промывки или без нее, а затем окрашенную ткань промывают для освобождения от нефиксированных частиц АК. Хлопчатобумажные ткани перед крашением рекомендуется хорошо отварить и даже отбелить. Приведены конкретные рекомендации крашения на красильных барках, джигерах и по методам плюсования с запариванием и с высушиванием.

З. Павфилова

63207. Расцветки на хлопке красными прямыми красителями. Урахата, Икэда (Urahata Toshihiro, Ikeda Yoshihiro), Kōgō kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 9, 1152—1156 (японск.)

Методами спектрального анализа установлено, что при крашении хлопка прямыми красными красителями (К) сохраняются закономерности смешения цветов, выявленные для кислотных К. При применении К, проявляющих высокое сродство при высокой конц-ии, максим. длины волн поглощения для окрашенных тканей смещаются в сторону большей длины сравнительно с кривыми для водн. р-ров К, но почти одинаковы с соответствующими показателями для 20%-ного пиридинового р-ра К.

Син Мен Хен

63208. Крашение изделий из искусственных и смешанных волокон.— (Het verven van synthetische en mengvezels.—), Textiel-ind., 1957, 37, № 24, 880—882 (голл.)

Обзор. К. Герифельд  
63209. Влияние немоногенного препарата на крашение прямыми красителями. Нисидо, Минэкава, Уэдайра (Nishida Kenzo, Minekawa Kei, Uedaira Hisashi), Сэнъи гакайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, 13, № 12, 893—898 (японск.; рез. англ.)

При крашении шелка прямым красителем (К) «диакоттон синим ВВ» в кислой среде введение в ванну 5 г/л препарата пелетекс LT 300, отвечающего ф-ле  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , несколько снижает кол-во абсорбированного К. Замедление выбора К проявляется в более заметной степени при крашении шелка и вискозных нитей в нейтр. среде. Показатели, полученные в условиях крашения шелка в кислой среде, совпадают с определенными расчетным путем на основе ур-ния Крэнка.

А. Матецкий

63210. Рационализация адсорбированного крашения шерсти и тканей. Бразаускас В. В., Клусис В. В., Текстильн. пром-сть, 1958, № 3, 37—40

Из числа возможных к применению при адсорбционном крашении (вместо  $\text{BaCl}_2$ ) солей ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) наиболее эффективны соли Mg, как более дешевые и пригодные для использования в присутствии сульфатов. Опыты крашения на ф-ке Литексас подтвердили возможность сокращения длительности обработки в кипящем р-ре для волокна в 1,5—2 раза и для тканей в 3—3,5 раза при снижении в результате этого обрывности в прядении на 45% и в качестве на 70% и уменьшении потерь прочности шерсти на 6—8% против наблюдаемых после крашения по обычным методам. Показатели прочности получаемых окрасок не снижаются.

А. Матецкий

63211. Изучение процессов крашения шерсти и капрона кубовыми красителями. Клемин Н. Г., Мо-

рыганов П. В., Изв. высш. учебн. заведений. Технол. текстильн. пром-сти, 1958, № 1, 142—152

Опытами равновесного крашения капрона красителем (К) кубовым ярко-фиолетовым доказано проявление при этом ионообменного процесса. Триэтаноламин вызывает частичное восстановление полициклокетонных К и повышает устойчивость р-ров их лейкосоединений, образующихся при действии  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . При химич. взаимодействии лейкосоединений К с шерстью в присутствии триэтаноламина получают яркие и весьма прочные окраски при незначительной потере прочности волокон.

А. Матецкий

63212. Крашение смесей шерсти и полиакрилонитрильных волокон. Диркес, Цвигер (Das Färben von Mischungen aus Wolle und Polyacrylnitrilfasern. Dierkes G. Zwieger G.), Reyon. Zellwolle und and. Chemiefasern, 1957, 7, № 12, 865—867 (нем.)

В условиях получающего наибольшее распространение метода крашения смесей шерсти и полиакрилонитрильных волокон с использованием кислотных и спец. основных красителей (К) создается опасность взаимодействия между катионами и анионами К названных групп при образовании осадков. Поэтому необходимо обеспечивать полное выделение кислотных К из р-ра до введения в него основных К, а также применять диспергаторы (палатиновая соль О, неолановая соль Р).

Т. Анцифрова

63213. Крашение ацетатного волокна. Идате, Тэйдзин таймусу, 1957, 27, № 4, 15—19 (японск.)

Обзор (методы крашения, применение роликовых красильных машин, способы расшпиктовки).

Син Мен Хен

63214. Крашение и шпиктование ацетатного волокна. Комата, Тэйдзин таймусу, 1957, 27, № 5, 2—5 (японск.)

Обзор (отварка и крашение, применение дисперсных красителей, шпиктование).

Син Мен Хен

63215. К вопросу о крашении полиамидных волокон дисперсными красителями. Садов Ф. П., Смирнова Л. Г., Изв. высш. учебн. заведений, Химия и химич. технол., 1958, № 1, 147—156

Равновесное поглощение дисперсных красителей (К) полиамидным волокном (В) зависит от природы К и применяемых препаратов, а также от структуры В, уменьшаясь с увеличением плотности структуры и кристалличности. Предельное поглощение К соответствует насыщению доступной внутренней поверхности В. Равновесное поглощение для К с низкой растворимостью в воде определяется только абс. кол-вом присутствующего К независимо от объема водн. фазы; для более же растворимых К оно уменьшается с увеличением объема воды. С увеличением содержания в р-ре поверхностно-активных в-в равновесное поглощение уменьшается. Поглощение обратимо до момента проявления капиллярного расслаивания. Процесс следует рассматривать как адсорбцию К с диффузией его в поры и трещины В при закреплении К на специфич. участках внутренней поверхности В.

А. Матецкий

63216. Новый способ крашения найлоновых чулок. Браун (Nouveau procédé de teinture des bas nylon. Braun Fr.), Teintex, 1957, 22, № 11, 857—858 (франц.)

Для обеспечения постоянства интенсивности окраски найлоновых чулок для крашения используют отработанные р-ры. Известно, что при равновесии между конц-ией красителя (К) в р-ре и в волокне дальнейшее выделение К прекращается. Величину этой равновесной конц-ии можно точно определить в лаборатории и поддерживать ее автоматически во время крашения. При этом К фиксируется волокном до достижения равновесия. Автоматически поддерживаются также т-ра и уровень р-ра.

О. Славина

**63217. Краснение тканей из химических волокон кубовыми красителями по методу плюсования с последующим запариванием.** Вада, Тейдзин таймусу, 1957, 27, № 1, 28—34 (японск.)

Разработанный метод крашения изделий из вискозного волокна кубовыми красителями предусматривает плюсование пигментами, подсушку, плюсование р-ром восстановителя и щелочи, запаривание и последующую обработку. Для этого метода требуются высокодисперсные кубовые красители и соответствующее оборудование.

**63218. Применение 1,4-диоксинафталиноалкилаэфира для крашения винилона.** Куроки, Китао, Кониси (Kuroki Nobuhiko, Kitaо Teijiro, Konishi Kenzo), Kōgei Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 9, 1056—1061 (японск.)

После пропитки волокон винилона 1,4-диоксинафталиноалкилэфиром последний окисляют на волокне действием, напр.  $H_2O_2$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ . Образуется 4,4'-диалкил-2,2'-динафтил-1,1'-дихинон ярко-зеленой прочной окраски. Наилучший колористич. эффект дает метиловое производное, а также этиловое и бутиловое. Пропиловое и изопропиловое производные не дают хороших цветов. Пигменты, полученные при применении различных окислителей, имеют одинаковые значения точки плавления и спектральные характеристики.

**63219. Однотонное окрашивание смесей акрилана с шерстью по способу кемакрил.** Хиндл (The Chemacril process for the union dyeing of Acrilan-wool blends. Hindle Walter H.), Text. Bull., 1957, 83, № 11, 79—80, 82 (англ.)

Катионоактивное в-во кемакрил снижает скорость крашения шерсти при значениях pH, оптимальных для крашения акрилана, способствует равномерному распределению красителей (K) между компонентами смеси, позволяет снизить расход к-ты при крашении. Снижение конц-ии р-ра к-ты может быть компенсировано более длительным временем крашения. Определены оптимальные кол-ва к-ты, необходимые для крашения кислотными и металлосодержащими K различных типов. Влияние вспомогательных в-в на скорость выщипывания и распределение K между компонентами смеси представлено графически.

**63220. Пороки, возникающие в процессах отделки шерстяных изделий. I. Мокрая отделка. II. Сухая отделка. III. Крашение в полотно и в ленте, обработка на гладильной машине. Стоп (Fabric defects in wool finishing. Part I. Wet finishing. Part 2. Dry finishing. Part 3. Piece dyeing, top dyeing, backwashing. Stoehr Richard G.), Text. Inds, 1957, 121, № 12, 84—90; 1958, 122, № 1, 71—74; № 2, 122—125 (англ.)**

Обзор (перечень пороков, причины, образования, методы предупреждения и устранения). А. Матецкий

**63221. Несминаемость тканей, обработанных смолами, и упругость переплетения.** Цудзи, Тамура, Иман, Дзюси како, Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 6, 6—9 (японск.)

Исследованиями вискозных волокон и тканей из них до и после обработки мочевиноформальдегидной смолой установлено, что причиной повышения несминаемости обработанной ткани является повышение упругости элементарных волокон при одновременном повышении упругости всей системы переплетения ткани.

**63222. Практика термофиксации тканей и трикотажа из синтетических волокон. Часть II.** Якоб (Die Praxis des Thermofixierens von Geweben und Gewirken aus synthetischen Fasern II. Teil. Jakob Hans-Georg), Reyon, Zellwolle, und and. Chemiefasern, 1957, 7, № 9, 641—646 (нем.)

Обзор (методы термофиксации, оборудование, способы плиссирования, контроль процесса). Библ. 14 назв. Часть I РЖХим, 1958, 34751.

**63223. Фосфорные соединения для придания хлопку огнестойкости.** Добан (Le composé phosphoré pour l'ignifugation du coton. Daubent R.), Ind. text., 1957, № 853, 913—914 (франц.)

Новый продукт для придания хлопку огнестойкости «Флам Ретардант РА» представляет собой белый порошок с содержанием ~34% Р и ~34% N. Приведены предположительные для него ф-лы. Он легко растворим в воде, 2%-ный р-р его имеет pH ~ 8; но при нагревании теряет аммиак и становится кислым. Обработанный материал, кроме огнестойкости, приобретает устойчивость к плесени и сохраняет в большей мере исходную прочность.

**63224. Применение Хайкар-латекса в текстильной промышленности.** Вальдмейер (Verwendung von Hycar Latex in der Textilindustrie. Waldmeier K.), Textil-Rundschau, 1957, 12, № 12, 700—702 (нем.)

Хайкар-латексы (Л) представляют собой водн. дисперсии синтетич. каучуков: бутадиеновых, акрилонитрильных, бутадиенстироловых и полиакрилонитриловых. Аппретирование ими повышает прочность к истиранию, трению, придает тканям мягкую и лучшую драпируемость, устраняет потери прочности при обработках, придающих несминаемость; Л могут применяться также в качестве связующего для пигментных красителей, совместимых с большинством красителей и вспомогательных в-в — вулканизаторов, смягчителей, пигментов и наполнителей. Содержание сухих в-в составляет 40—50% при низкой вязкости. Л пригодны также в качестве шпикующих в-в, эгализаторов при крашении тканей из синтетич. волокон, связующих для нетканых изделий. Пленки Л устойчивы к хим. чистке органич. р-рителями.

**63225. Разработанный Международной шерстяной текстильной организацией метод определения значений pH водных вытяжек из шерсти.** Зейдель (Über die IWW-Methode zur Bestimmung des pH-Wertes wässriger Wollextrakte. Seidel B.), Z. ges. Textilind., 1958, 60, № 1, 50—52 (нем.; рез. англ., франц.)

При применении стандартного метода измерения pH водн. вытяжек из шерсти (Ш), разработанного Международной шерстяной текстильной организацией в 1955 г. (механич. встряхивание образца 2 г Ш в 100 мл дистил. воды 1 час. при ~18° и последующее измерение pH с помощью потенциометра), следует обеспечивать: использование дистил. воды с исходными значениями pH 5,0—6,5; проведение контрольных опытов в условиях метода с дистил. водой (без Ш); тщательную систематич. калибровку потенциометра и уход за ним.

**63226. Оценка и анализ препаратов типа «солюцион-ной соли».** Йованович (Ocena i analiza preparata tipa «solucione soli». Jovanović Jovanka), Tekstil, 1957, 6, № 4, 328—334 (сербо-хорв.; рез. нем., англ., франц.)

Методом капиллярного анализа исследованы гидрофильные свойства сульфанилата (I), бензилсульфанилата (II) и дибензилсульфанилата (III) Na. Эти в-ва (по 0,4 г) прибавляли к 0,1 г порошка кубового красителя Цибанон фиолетовый 4 R, затем получали водн. суспензию красителя (0,1 г в 100 мл), погружали в нее концы полос фильтровальной или хроматографич. бумаги и наблюдали за продвижением красителя по бумаге вверх. Активность в-в увеличивается в ряду I < II < III. Исследована также зависимость активности р-ров III от конц-ии (0,1 до 0,4 г на 100 мл).

**63227 II. Способ крашения смесей шерсти и полиакрилонитрильных волокон.** Хиллер (Process of



dyeing wool-polyacrylonitrile blend. Hiller Leja-gen Arthur, Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США. 2772943, 4.12.56

Для избирательного окрашивания полиакрилонитрильных волокон (с содержанием 40% акрилонитрила) в присутствии шерсти (Ш) их смеси обрабатывают водн. р-ром основного цианинового красителя (К) при pH 3—5, удаляют промывкой К, поверхностно поглощенный Ш, и окрашивают Ш водн. р-ром кислотного К.

А. Болденко  
63228 П. Способ печатания на волокнистых материалах, тканях и пленках. Дитмар, Дебус (Verfahren zum Bedrucken von Faserstoffen, Textilwaren oder Folien. Dithmar Karl, Debus Erwin) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler]. Пат. ФРГ 952623, 22.11.56

Способ отличается тем, что печатная краска содержит тонкодисперсные окислы металлов (Al, Ti, Zr), получаемые в газообразной фазе разложением их летучих соединений при повышенной т-ре. Величина частиц окислов при этом получается в пределах 5—200 мμ. Для повышения устойчивости краски добавляют кремнекислоту, также получаемую разложением летучего соединения кремния в газовой фазе. Краски готовят в водн. среде или в среде органич. р-рителя с добавлением 0,1—0,5% растворимых простых или сложных эфиров целлюлозы. Такие составы пригодны для прямой, вытравной или резервной печати. Примеры: 1. 360 ч. TiO<sub>2</sub>, полученной путем гидролитич. расщепления TiCl<sub>4</sub>, размешивают в 500 ч. воды. В полученную суспензию вводят 50 ч. глицерина и 5 ч. метилцеллюлозы, растворенной в 85 ч. воды. II. 180—360 ч. ZrO<sub>2</sub>, полученной из ZrCl<sub>4</sub> в виде аэрогеля, и 9—18 ч. аэрогеля кремневой к-ты замешивают с 811—622 ч. воды.

З. Панфилова  
63229 П. Способ и оборудование для химической чистки (обезжиривания, удаления замазливших веществ и расклихотки) тканей из стеклянных волокон. Грюн (Verfahren und Vorrichtung zum Chemischreinigen (Entfetten, Entschmalzen, Entschlichten) von Geweben aus Glasfasern. Grün August). Пат. ФРГ 957383, 31.01.57

Способ хим. чистки тканей из стеклянных волокон отличается тем, что ткани в расправленном несмятом состоянии обрабатывают жидкими органич. р-рителями, а затем пропускают через пористую нагреваемую поверхность, где происходит отсасывание и улетучивание р-рителя с последующей его регенерацией. Оборудование представляет собой сдвоенные барабаны с приспособлениями для центрифугирования и для закрепления загружаемых роликов с навитой на них тканью.

О. Славина  
63230 П. Фильтровальная ткань. Ноттебом, Лауппе (Filtertuch. Nottebohm Ludwig Carl, Lauppe Wilhelm) [Carl Freudenberg K. G. a. A.]. Пат. ФРГ 967283, 31.10.57

Фильтровальная ткань состоит из волокнистой массы, пропитанной проклеивающим в-вом, напр., вулканизированным натуральным или синтетич. каучуком, искусств. смолами и т. п. Эта масса равномерно пронизана тонкими порами и имеет вид сукна с гладкой поверхностью. Применяют преимущественно длиноволокнистый хлопок или шерсть и другие животные волокна, в частности человеческий волос (для повышения прочности). После пропитки ткань сушат и подвергают вулканизации. После сушки проводят также мягчение, напр., в горячей воде, или валку, причем т-ру и продолжительность обработки выбирают такими, чтобы одновременно происходил процесс мокрой вулканизации. Образование тонких пор происходит в процессе отверждения в результате растворения введенных в проклеивающий состав водораство-

римых в-в: солей или органич. соединений, напр., крахмалов, или выделения мелких пузырьков газа.

О. Славина

См. также: Современные достижения в области красителей и их применение 61941. Переработка волокна перлон 63040. Растворы декстрона 63049. Химическая обработка бумагоделательных сукон 63139. Способ получения продуктов конденсации белковых веществ и галогенидов органических к-т 63260. Хроматографическое разделение и идентификация некоторых пептидов в частичном гидролизате фибрина шелка 22948Бх. Процесс гидролитического расщепления белков, отщепление и выделение цистина при гидролизе кератина соляной к-той 22964Бх

## КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор О. В. Матвеева

63231. Возможность применения радиоактивных изотопов при исследованиях в кожевном производстве. Конт (Les radioéléments et leurs possibilités dans la recherche concernant la tannerie. Compte Philippe), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir. 1957, 19, № 7—8, 162—168 (франц.)

В кожевном произ-ве радиоактивные изотопы (РИ) применяли для исследования поведения растительных дубителей, поверхностно-активных в-в в различных процессах. Целью исследования было проследить сорбцию додецилсульфата натрия и алкилбензолсульфоната натрия с S<sup>35</sup> в процессе отмоки, золки, пикелевания и хромового дубления. Эти поверхностно-активные в-ва хорошо фиксируются шкурой, за исключением процессов золки, обеззоливания и нейтр-ции, когда может происходить даже частичная потеря их шкурой. Поверхностно-активные в-ва способствуют прочному фиксированию соединений хрома в процессе дубления. Одновременно исследовали происхождение и структуру «катехинов», присутствующих почти во всех растениях, с помощью изотопа углерода C<sup>14</sup>. Отмечена невозможность исследования способа соединения дубителя с гольем в виду целого ряда практич. и теоретич. трудностей. При исследовании процесса дубления с помощью РИ можно только проверить сорбцию и фиксирование дубителя внутри голья. В случае хромового дубления можно применять Cr<sup>51</sup> в виде основного сульфата. Другим интересным исследованием будет изучение химич. поведения синтетич. дубителя, его распределения и фиксирования в голье, а также его расщепление.

Н. Флейснер

63232. О некоторых проблемах экономики и организации производства кожи в Польше и в других странах. Кшивицкий (O niektórych zagadnieniach ekonomiki i organizacji produkcji skór w Polsce i za granicą. Krzywicki E.), Przegl. skórzan, 1958, 13, № 3, 51—56 (польск.)

63233. Выработка кож в полупрозраках. Испирян Г. П., Кукулян С. П., Малкиман Е. И., Широков Б. Г., Легкая пром-сть, 1958, № 3, 11—12

Изучение этого вопроса показало, что можно выпускать жесткие кожи в виде полупрозраков без ухудшения использования как сырья, так и готовой кожи.

О. М.

63234. Новые исследования природы коллагена. Михайлов А. (Neuere Untersuchungen über die Natur des Kollagens. Mikhailov A.), Leder, 1957, 8, № 10, 254—255 (нем.)

Из коллагеновой ткани кожи молодых крыс и морских свинок изолировали два комплекса белковых в-в различной природы: 1) растворимую в цитратном бу-

фере составную часть коллагена «проколлаген» (I) и 2) нерастворимую часть коллагеновой ткани, названную колластромином (II). II отличается от исходного коллагена и от I отсутствием периодич. поперечной полосатости. На рентгенограмме II отсутствует интерференция, соответствующая структурному промежутку в 2,2 А. Гистохимич. р-ции у II протекают иначе, чем у коллагена и I. Доказано, что характерная поперечная полосатость обусловлена периодич. отложением полисахаридов в проколлагеновой фазе коллагеновых фибрилл. Сравнительные исследования химич. состава коллагена, II и I показали различие в их аминокислотном составе. Н. Флейснер

**63235. Интенсификация дубления ультразвуковым диспергированием растворов. Фридман В. М., Михайлов А. Н., Легкая пром-сть, 1958, № 3, 13—14**

Периодическое ультразвуковое диспергирование р-ров дубителей значительно ускоряет процесс дубления. Наиболее полную продубленность кожи дает дубление р-ром, диспергированным ультразвуком от магнитострикционного излучателя с частотой колебаний 22 кГц. О. М.

**63236. Комбинированный гидролизатный метод изготовления жидкого хромового экстракта. Бланшей Ф. Б., Легкая пром-сть, 1958, № 3, 34—35**

Метод предусматривает восстановление хромпика в две стадии: 1) гидролизатом опилок в кол-ве, которое легко смешивается с к-той, и 2) патокой. Полученный экстракт имеет ряд преимуществ по сравнению с экстрактом, полученным восстановлением патокой, и более экономичен. О. М.

**63237. Применение ивової коры для дубления. Кирпичэ (Coaja de salcie sa material tanant. Chiriță Aglaia), Ind. ușoară, 1958, 5, № 2, 49—52 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)**

Приведен ряд данных и замечаний по вопросу использования ивової коры в качестве дубителя по материалам научных работ кафедры технологии кожи Ясского университета. О. М.

**63238. Улучшить использование танидов. Фридланд А. А., Легкая пром-сть, 1958, № 3, 32—33**

Описаны следующие мероприятия, позволяющие улучшить использование танидов: 1) использование упаренных отработанных соков, содержащих 10—15 г/л танидов; 2) упаривание и использование промывных и отжимных вод на э-дах подошвенных кож; 3) извлечение и использование танидов из вырубki подошвенных кож. О. М.

**63239. Термо- и потустойчивая стелечная кожа. Ваго, Фекете (Hitze- und schweißbeständiges Brandshlle. Vágó G., Fekete K.), Leder, 1957, 8, № 6, 137—143 (нем.; рез. англ., франц., исп.)**

Термо- и потустойчивость кожаных стелек возрастает при додубливании кожи растительного или комбинированного дубления формальдегидом (I), солями Al или синтетич. смолами. После дубления гидролизуемыми танидами лучше додубливать солями Al, при дублении танидами конденсированного типа — I. Додубливание синтетич. смолами придает коже лучшие органолептич. свойства, но меньше повышает т-ру сваривания и потустойчивость, чем додубливание солями Al или I. Опыты подтвердили предположение, что повышение т-ры сваривания кожи после додубливания связано с увеличением молекул полутанидов, вследствие чего они переходят в таниды, прочно связанные с коллагеном. Потустойчивость стелки зависит не от т-ры сваривания, а от более интенсивного наполнения кожи. Додубленные кожи обладают большей воздухо- и паропроницаемостью, пределом прочности при растяжении и толщиной, чем недодубленные. Приведены разработанные методы додубливания солями

Al и I, а также методы испытания додубленных кож на гидротермич. устойчивость, на изменение линейного сжатия полоски кожи, на выдерживание условий горячей вулканизации вместе с резиновой смесью и на потустойчивость. З. Леберден

**63240. Шевро и шеврет. Вальтер (Chevreau und Chevretten. Walther G.), Leder, 1957, 8, № 10, 249—250. Diskuss., 250—252 (нем.)**

Обзор способов произ-ва шевро и шеврета, особенно способов дубления, крашения, жирования и покрытия крашения. Н. Ф.

**63241. Перчаточные кожи из выметки. Рафиков Ч. Ф., Легкая пром-сть, 1958, № 3, 55**

Подробно описана методика выработки. О. М.

**63242. Улучшение качества крашения и отделки цветного велюра из опойки. Финкель Н., Народное х-во Сов. Латвии, 1957, № 1, 38—40; Padomju Latvijas tautas saimniecība, 1957, № 1, 38—40 (лат.)**

Для улучшения качества цветного велюра были проведены опытные работы по выяснению влияния метода крашения на характер ворса и равномерность окраски. Все контрольные партии велюра выработывали по временной методике. Сопоставление данных по контрольным и опытным партиям показало следующее. Первое крашение следует проводить сразу после нейтр-ции (до первой сушки) при дозировке красителей 4,5—5% от веса строганных кож до сквозного прокраса. При этом краситель оказывает уплотняющее действие на кожу, и при пушении ворс получается более низким, густым и равномерным. Дополнительная сушка после додубливания не нужна, необходима лишь 20-часовая пролежка на козлах. При указанном методе выработки велюра нужна только тщательная укладка ворса без его нитрозакрепления. При этом велюр получается более нежным и имеет большую яркость и лучшую чистоту тона. О. М.

**63243. Глянцевая хромовая кожа из яловки. Вульф (Glanzgestobenes Rindbox. Wulf H.), Leder, 1957, 8, № 10, 247—249. Diskuss., 250—252 (нем.)**

Этот вид кожи обладает мягкостью, устойчивостью к действию высокой т-ры и хорошей воздухопроницаемостью. Описаны методы отделки этой кожи. При нанесении покрытия, маскирующего пороки кожи и сглаживающего различия между отдельными шкурами данной партии, необходимо стремиться к тому, чтобы при этом не менялась ни органолептич. оценка кожи, ни характерная мера лицевого слоя. Это достигается подбором сырья и составлением партий, правильным составом покрывной краски, механич. нанесением минимально тонкого слоя покрытия с последующей сушкой ИК-лучами. Покрывной слой краски должен быть равномерным по цвету, светопрочности, устойчивости к трению, к затяжке, выдерживать глажение и хорошо полироваться. На светопрочность покрытия может влиять окисление жиров или связующих в-в и потевнение органич. дубящих в-в, применяемых для додубливания. При дублении указанного вида кожи рекомендуется применять гамбир и гамбироподобные синтетич. дубители, так как они способствуют наполнению кожи и равномерности ее окраски. Перед нанесением покрытия кожа должна быть равномерно окрашена анилиновыми красителями, по оттенку возможно более близкими к тону покрывной краски. Н. Флейснер

**63244. Метод облагораживания хромовых кож. Кадомцев И. Ф., Легкая пром-сть, 1958, № 3, 51—52**

Описана методика отделки хромовых кож яловой группы и конских передов, основанная на уменьшении содержания в грунте акриловой эмульсии, использовании вместо эмульсии I более высокодисперсной эмульсии А, исключении из грунта р-ра казenna. О. М.



63245. Заменители молочного казеина, применяемого при отделке кожи. Чжан Си-линь, Хуасюэ шицзе, 1957, № 12, 576 (кит.)

Описано применение при отделке кожи вместо молочного казеина белков крови, а также белков кукулки шелковичного червя.

63246. Мигрирование солей в коже. Миттон (The migration of salts in leather. Mitton R. G.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1957, 41, № 12, 424—430 (англ.)

Изучено влияние различных факторов (вид дубления, род дубителя, вид соли, ее конц-ия, содержание влаги и жира в коже, относительная влажность воздуха, движение воздуха) на мигрирование (М) солей в коже. В сухой коже, независимо от вида дубления, М незначительно, но при наличии влаги М интенсифицируется. М связано, вероятно, с капиллярным передвижением солевого р-ра при испарении жидкости, которое в значительной степени зависит от природы дубителя. Жирование кожи и вид соли также оказывают влияние на процесс М. Движение воздуха увеличивает кол-во отложившихся солей. Поставленные опыты не дают возможности сделать окончательные выводы. Несомненно, что существуют еще и другие неучтенные факторы, влияющие на процесс М.

63247. Определение оксипролина при кожевенных анализах. Лоллар (Hydroxyproline analysis as a tool for tannery chemists. Lollar Robert M.), J. Amer. Leather Chemists Assoc. 1958, 53, № 1, 2—19. Discuss., 20—23 (англ.)

Аналитическое определение содержания оксипролина (I) в гидролизате кожевенного сырья или голя может применяться для оценки кол-ва кожеобразующего в-ва. При помощи точного определения I можно контролировать потери или сохранение коллагеновых белков, начиная от только что снятой шкуры и кончая отмочно-зольными процессами. Подводятся итоги 5-летней работы по анализу I в сырье и голяе, при параллельном определении общего азота по методу Кельдаля. Для анализа I принят усовершенствованный метод Neuman — Logan. Предлагаемый метод является значительно более точным, чем ранее применявшийся метод Neuman — Logan. Необходимо дальнейшее усовершенствование этого метода для внедрения его в ежедневную практику в сырьевой и кожевенной пром-сти.

63248. Приготовление окрашенных срезов из шкур, голя, полуфабриката и продубленной кожи для изучения под микроскопом. Сайди (The preparation of stained microscope sections of hide, partly tanned hide, and leather for study by direct projection. Sidney J. L.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1958, 42, № 1, 31—34 (англ.)

Дается состав реактивов и детальная методика подготовки срезов кожевенного сырья, голя, полуфабриката и продубленной прожированной кожи для исследования под микроскопом (при прямом проектировании) изменений коллагеновой ткани в процессах выделки кожи.

63249. Влияние содержания жира на теплозащитные свойства кожи. Мирошников Е. А., Легкая пром-сть, 1958, № 2, 13—14

Для характеристики теплозащитных свойств обувных материалов наиболее пригоден показатель теплового сопротивления, который прямо пропорционален толщине кожи и обратно пропорционален ее теплопроводности. Изучено влияние процентного содержания и состава жировой смеси на теплозащитные свойства юфти. Жированные образцы сушили на воздухе и затем определяли в них содержание жира и тепловую характеристику до обработки пылью, после обработки

пылью и после полного обезжиривания эфиром. Чтобы улучшить свойства юфти следует не увеличивать содержание в ней жира, а вводить жировые смеси, менее извлекаемые пылью. Тепловое сопротивление юфти значительно уменьшается при уменьшении ее толщины. Поэтому следует вырабатывать юфть такой толщины, которая максимально приближалась бы к верхнему пределу толщин, предусмотренному ГОСТ.

63250. Применение специальных печей для химического анализа кожи. Жаме, Буржа (Applicazione della stufa rapida all'analisi chimica del cuoio. J. A. M. e. t. A., Bourgeat P.), Cuoio, pelli, mater. conc., 1958, 34, № 1, 45—47 (итал.)

63251. Работа комиссии по физическим методам испытания кожи на Международной конференции в Риме 1957 г. — (Commissione per le prove fisiche del cuoio. Decisioni prese durante la conferenza internazionale di Roma 1957.—), Cuoio, pelli, mater. conc., 1958, 34, № 1, 27—44 (итал.)

63252. Эмульсионное обезжиривание кожаной ткани шубной овчины. Тарасова Р. Н., Техн.-экон. бюл. Сов. нар. х-ва Астраханск. экон. адм. р-на, 1958, № 1, 11

Разработан новый способ эмульсионного обезжиривания кожаной ткани жирных овчин, которое проводится в обычных типовых баркасах водной эмульсией керосина (25 мл/л) с добавкой  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (6 г/л) и моющего в-ва ОП-10 (2 г/л).

63253. Изнашивание волосяного покрова мехов. Савельев А. И., Шестакова И. С., Чернов Н. В., Легкая пром-сть, 1958, № 3, 43—46

Изучался процесс изнашивания следующих видов меха: выдры натуральной, каракуля 3з, овчины меховой, белки натуральной, кролика под котик и кролика под лютер. Все меха были выделаны и окрашены по утвержденным технологич. картам. На трибометре определяли величину силы трения при истирании меха (истирающий материал — сукно арт. 200 ГОСТ 611—41). Кроме того, испытывали волос на многократный изгиб. В местах выхода волос из кожаной ткани они испытывают при эксплуатации многократный изгиб, что приводит к их ослаблению. Степень ослабления зависит от радиуса кривизны изгиба. Сила трения, возникающая на концах волос, вызывает растягивающие усилия, величина которых зависит от давления. В результате всех этих воздействий волос меха обрывается у места выхода его из кожаной ткани.

63254. Неорганические дубители. Чакраворти, Нерстен (Uncommon inorganic tannages. Chakravorty H. P., Nursten H. E.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1958, 42, № 1, 2—22 (англ.)

Исследованы дубящие свойства 31 неорганич. соединения. Изучалось влияние pH, а в некоторых случаях и продолжительности. Кривые титрования солей и точки помутнения проводились в водн. р-рах. Критерием дубности служила т-ра сваривания и состояние выдубленного образца после сушки. Почти во всех случаях наибольшую т-ру сваривания имели образцы кожи, дубленные р-рами солей с pH, близкими к pH точки помутнения. Результаты позволяют расположить ионы металлов по увеличивающейся способности придавать коллагену гигротермич. стабильность (в скобках приведены т-ры сваривания кожи):  $\text{Li}^+ = \text{Sn}^{4+} (66) < \text{Pb}^{2+} (68) < \text{Zn}^{2+} = \text{Cd}^{2+} = \text{Bi}^{2+} (70) < \text{Ti}^{2+} (71) < \text{Hg}^{2+} (91)$ . В этих опытах голяе было обезжолено и приведено к определенному pH. В случае применения мягченного голяе без подведения его к определенному pH ионы металлов располагаются в следующем порядке:  $\text{Sn}^{2+} (60) < \text{Mn}^{2+} (62) < \text{Y}^{3+} (62,5) < \text{Ce}^{3+} = \text{Ag}^+ = \text{Pb}^{2+} (63) < \text{La}^{3+} (63,5) < \text{Nd}^{3+} = \text{Zn}^{2+} (65) < \text{Cd}^{2+} (67) < \text{Th}^{4+} (68) < \text{Mg}^{2+} (68,5) <$

$< \text{Be}^{2+}(71) < \text{Cu}^{2+}(73) < \text{Hg}^{2+}(91)$ . Комплексные соединения ни в одном случае не улучшили дубящие свойства солей. С. Бреслер

63255. Всаивающая установка для пневматического транспорта сыпучих материалов.— (Negative pressure in pneumatic conveying system allows flexibility in product routing.—), Chem. Process., 1957, 20, № 4, 148—149, 152 (англ.)

Дана схема организации пневматич. транспорта на предприятии по размолу, смешению и упаковке животных клеев и краткое описание оборудования системы. Достоинства системы заключаются в чистоте атмосфер, производственных помещений, достигаемой за счет полной герметичности, простоте устройства, гибкости в изменении направления транспортируемых продуктов. С. Светов

63256. Изменение вязкости клеевых бульонов в зависимости от температуры и продолжительности их хранения. Рожкова З. И., Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 25—26

Хранение клеевых бульонов при повышенной т-ре значительно снижает их вязкость. Оптимальной т-рой хранения бульонов является  $60^\circ$ , так как при этой т-ре исключается развитие микроорганизмов, а понижение вязкости оказывается минимальным. О. М.

63257 К. Жиры, масла и эмульсии в кожевенной промышленности. Кубелка (Tuky, oleje a emulze v koželužství. Kubelka Václav. Bratislava, SAV, 1954, 264, 2 s., il., 38 Kčs) (словац.)

63258 П. Новые комплексные соединения хрома и способы их получения. Бильгер (Nouveaux complexes de chrome, et procédé pour leur fabrication. Bilger Xavier) [Cie Francaise des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1130229, 1.02.57

Комплексные соединения хрома, применяемые при дублении, крашении, импрегнировании, а также в качестве фунгицидов и инсектицидов, могут быть получены из основной соли хрома и одновалентной к-ты и органич. соединения, содержащего кетоенольную группу и несодержащего  $\text{COOH}$ -группу. В комплексном соединении два атома хрома приходится на одну кетоенольную группу. Кетоенольное соединение может быть алифатич., изоциклич. или гетероциклич., кроме кетоенольной группы оно может иметь и другие функциональные группы, а также содержать атомы P, O, N, S, Si; оно может быть сложным эфиром или амидом ацилуксусных к-т, малоновой, барбитуровой к-ты и т. п. Основная хромовая соль одновалентной к-ты может быть получена предварительно или во время синтеза. Р-цию комплексообразования лучше проводить в среде органич. р-рителя, напр. какого-нибудь спирта. Полученное комплексное соединение хрома, легко растворимое в воде, содержит одновалентные анионы и катионы, состоящие из хрома и кетоенольного соединения, в готовом виде оно бывает или в порошке (высушивать лучше под вакуумом) или в виде р-ра в органич. р-рителе, легко смешиваемом с водой. Пример. 130 вес. ч. этилового эфира ацетуксусной к-ты смешивают с 1080 вес. ч.  $\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1000 вес. ч. изопропилового спирта и 160 вес. ч. NaOH, растворенного в 1600 вес. ч. этилового спирта; смесь кипятят с обратным холодильником в продолжении одного часа. После охлаждения отфильтровывают осевший NaCl. Полученный зеленый хромовый комплекс

в виде спирт. р-ра смешивается с водой во всех соотношениях. З. Лебедева

63259 П. Метод экстрагирования мездрового клея. Кил, Лолли, Кавано (Method of extracting animal glue. Keil Havard L., Lolli August L., Cavanaugh Edward F.) [Armour and Co]. Пат. США 2751377, 19.06.56

Экстрагирование клея из животного сырья (напр. мездры) происходит быстрее и полнее в условиях кислого состояния коллагенсодержащей ткани. Для сохранения максим. вязкости и способности к застудневанию pH экстрагирующей жидкости поддерживается в течение всего процесса экстрагирования в пределах 7,0—7,3 при помощи водонерастворимого щел. в-ва, напр. какой-либо углекислой соли щелочноземельных металлов ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ), нерастворимой окиси металла, напр.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также ионообменной смолы. Сырье предварительно подготавливают или обычной известковой зошкой с последующей промывкой и нейтр-цией к-той, или при помощи ферментов (Mycoderma, Torulopsis). Затем его подвергают кислотному нажору при pH 1,5—3,5 (оптимально 2,0—2,5); слив кислотную жидкость, наливают горячую воду для экстрагирования и кладут  $\text{CaCO}_3$  в порошок в кол-ве  $\sim 5\%$  от веса сырья. Варки бульона производят обычным образом. Для отделения от взвеси щел. в-ва бульон центрифугируют или фильтруют. Полученный клей обладает высокой вязкостью, хорошей способностью к застудневанию, имеет pH в пределах 7,0—8,0. З. Лебедева

63260 П. Способ получения продуктов конденсации белковых веществ и галогенидов органических кислот (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus eiweißartigen Stoffen und organischen Säurehalogeniden) [Chemische Fabrik Grönan A.-G.]. Пат. ФРГ 956850, 24.01.57

Белковые в-ва или высокомолекулярные продукты их частичного распада (клей, желатина, казеинат натрия, гемоглобин, протальбин и т. п.) конденсируют с галогенидами высокомолекулярных (с 15—16 атомами C органич. сульфокислот (алифатич., ароматич. или смешанного типа) в присутствии в-ва, способных связывать к-ты, в водн. щел. среде (в присутствии NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или пиридина). Продукты конденсации являются хорошими смачивающими, эмульгирующими и моющими средствами, применяемыми в кожевенной, меховой, бумажной и текстильной пром-сти. Они в 6—30 раз более устойчивы к действию к-т, чем другие поверхностно-активные в-ва, мало чувствительны к присутствию различных химикатов, в том числе и к жесткости воды. Пример. 465 вес. ч. Na-соли цетилбензолсульфоновой к-ты в продолжении 5 час. тщательно размешивают в смесителе с 350 вес. ч.  $\text{PCl}_5$ . При нагревании образуется кашеобразная смесь сульфохлорида и фосфорнокислого натрия; последний может (но не должен) быть удален промывкой холодной водой. В приготовленный щел. р-р, состоящий из 600 вес. ч. казеината натрия или другого белкового в-ва и 600 вес. ч. воды, постепенно вливают полученный сульфохлорид органич. к-ты. Для поддержания щел. р-ции понемногу добавляют NaOH. Смесь поддерживают при  $60^\circ$  при постоянном размешивании в продолжении 4—5 час., под конец т-ру повышают до  $90^\circ$ . Высокомолекулярные продукты распада белковых в-в могут быть получены при щел. разложении стружки хромовой кожи. З. Лебедева

См. также: Дубильные в-ва коры ели 61169, 61170.



## ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов

63261. Поляризационные инфракрасные спектры целлюлозы I. Манн, Марринан (Polarized infrared spectra of cellulose I. Mann J., Marrinan H. J., J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 595—596 (англ.))

Причины расхождения между спектрами поглощения целлюлозы I, полученными ранее авторами (РЖХим, 1957, 30874) и Цубои (РЖХим, 1958, 10457), объясняются, по мнению авторов, тем, что связи C—H углеродного кольца не совсем перпендикулярны плоскости ab. Е. Покровский

63262. ИК-спектры поглощения виниловых волокон. Собы, Кадзунра (Sobue Hiroshi, Kajiura Atusuke), Koré катаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 804 (японск.)

63263. ИК-спектры фенольных смол. Случай обесцвечивания и приготовление бесцветных смол. Накамура (Nakamura Yoshiro), Koré катаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 785—789 (японск.)

63264. Ядерный магнитный резонанс в некоторых фторированных полиэтиленах. Сликтер (Nuclear magnetic resonance in some fluorine derivatives of polyethylene. Slichter W. P.), J. Polymer. Sci., 1957, 24, № 106, 173—188 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучалась температурная зависимость формы линий магнитного резонанса ядер H и F в следующих полимерах:  $(CH_2CHF)_x$  (I),  $(CH_2CF_2)_x$  (II),  $(CF_2CHF)_x$  (III) и  $(CF_2CF_2)_x$  (тефлон, IV) в интервале от 77 до 300° K, а для некоторых полимеров до 420° K. Ширина линии H-резонанса (в гс) изменялась в I от 7,5 до 1, в II и III — от 13 до 7. Сужение линии происходит в интервале 150—350° K. Те же данные для F-ядер I, II, III 9—1. Линия I сужается во всем температурном интервале; линии II, III — от 200 до 300° K. Быстрое сужение, отвечающее интенсивному вращению полимерных цепей, происходит в интервале 280—320° K. Вторые моменты (BM) кривых (в гс<sup>2</sup>) изменяются в следующих пределах: H-резонанс I 19—40, II 19—14, III 12—1. F-резонанс I 12—3, II 11—4, III 10—2. Теоретич. оценки BM для неподвижных и вращающихся полимерных цепей приводят к величинам, близким к экспериментальным. При некоторых допущениях найдены величины  $\nu_0$  и  $E$ , определяющие частоту  $\nu$  вращения цепей  $\nu = \nu_0 \exp(-E/RT)$ .  $\nu_0$  имеют порядок  $10^6$ — $10^7$  гц,  $E \approx 2$ —4 ккал. Линия F-резонанса в двух коммерческих образцах IV сужается в интервале 250—400° K от 10 до ~1. BM изменяются от 11 до 2. В этом же интервале т-р испытывают скачки и другие характеристики IV: кристаллич. структура, коэф. трения, теплоемкость и плотность. Были исследованы также тефлоновые нити. Найдено, что BM зависит от угла между нитью и постоянным магнитным полем. Сравнение с теорией показывает, что значительная часть тефлоновых кристаллов ориентирована вдоль нити.

Л. Шекуп

63265. Критика теории оптической активности спиральных полимеров. Моффитт, Фитс, Керквуд (Critique of the theory of optical activity of helical polymers. Moffitt William, Fitts Donald D., Kirkwood John G.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1957, 43, № 8, 723—730 (англ.)

Обсуждаются работы (РЖХим, 1956, 77331; 1958, 16626, 34854; РЖХимБх, 1957, 14047), посвященные теории оптич. активности полипептидов. Дан новый вывод ф-лы Керквуда, учитывающий вырождение,

связанное с наличием в цепи большого числа идентичных мономерных остатков. Показано, что старая ф-ла Керквуда (Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 1937, 5, 479), выведенная без учета вырождения, применима и к этому случаю. Полученная общая ф-ла применена к статистически свернутым клубкам, и к спиральям, а также к правовращающей спирали. В результате вращение, приходящееся на один мономер, выражается в виде суммы членов с нормальной  $(\sim \nu^2/(\nu_1^2 - \nu^2))$  и аномальной  $(\sim \nu^2/(\nu_1^2 - \nu^2)^2)$  зависимостью от частоты  $\nu$ , а также членов, зависимость которых от  $\nu$  неизвестна. Подсчитаны коэф., характеризующие вклад аномально зависящих от  $\nu$  членов, и показано, что они состоят из двух членов сравнимой величины и противоположного знака. Дана критика отдельных положений работ (см. ссылки выше). О. Птицын

63266. Статистика распределения полимерных молекул по величине для случая неизменного числа растущих цепей. Голд (Statistics of polymer molecular size distribution for an invariant number of propagating chains. Gold Louis), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 91—99 (англ.)

63267. О размерах молекул изотактических и синдиотактических полимеров и полиэлектролитов. Лифсон (On the dimensions of isotactic and syndiotactic polymers and polyelectrolytes. Lifson Shneior), J. Polymer. Sci., 1958, 27, № 115, 573—575 (англ.)

Получены ур-ния для среднего квадрата расстояния между концами цепей изотактич. и синдиотактич. полимеров и полиэлектролитов. В полимерных цепях вращения вокруг соседних звеньев предполагаются независимыми; в полиэлектролитах с ионизованными группами, приведенными к каждому второму атому цепи, учитывается взаимозависимость вращений вокруг двух связей, соединяющих соседние ионизованные группы. Автор пользуется матричным методом расчета, представляющим собой обобщение метода Эйринга (Eyring H., Phys. Rev., 1932, 39, 746). Для изотактич. полимеров получено ур-ние  $h^2 = na^2(1 + \alpha)(1 - \zeta^2 - \eta^2)/(1 - \alpha)[(1 + \zeta)^2 + \eta^2]$  ( $n$  — число звеньев,  $a$  — длина звена,  $\alpha$  — косинус валентного угла  $\zeta = \cos \phi$ ,  $\eta = \sin \phi$ ,  $\phi$  — угол внутреннего вращения). Для синдиотактич. полимеров и изотактич. и синдиотактич. полиэлектролитов ур-ния получены в матричном виде. Параметры  $\zeta$  и  $\eta$  могут быть определены из исследования поворотной изомерии в молекулах, моделирующих мономерную единицу. Основные результаты работы аналогичны полученным ранее в работе Т. М. Бирштейн и О. Б. Птицына (РЖХим, 1954, 39343). О. Птицын

63268. Теория разбавленных растворов полимеров. I. Конфигурация цепи и рассеяние света. Ямакава, Курата. II. Осмотическое давление. Ямакава. III. Характеристическая вязкость. Ямакава, Курата (Theory of dilute polymer solutions. (I). Chain configuration and light scattering. Yamakawa Hiromi, Kurata Michio. Theory of dilute polymer solutions. (II). Osmotic pressure. Yamakawa Hiromi. Theory of dilute polymer solutions. (III). Intrinsic viscosity. Yamakawa Hiromi, Kurata Michio), J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, № 1, 78—86; 87—94; 94—100 (англ.)

I. Развита теория объемных эффектов в разб. р-рах полимеров. Наряду со стерич. отталкиванием сегментов полимерной цепи друг от друга учитывается взаимно-

действие сегментов цепи с молекулами р-рителя. Авторы пользуются методом Урселла—Майера разложения статистич. суммы в ряд по параметру, характеризующему взаимодействие, и учитывают лишь линейный член, что ограничивает область применимости теории плоскими р-рителями (вблизи точки Флори). Вычислены все четные моменты функции распределения для рас-

стояния между  $k$ -м и  $l$ -м сегментами цепи  $R_{kl}^{2m}$ , а также средний квадрат расстояния  $k$ -го сегмента от центра тяжести. Из выражений для  $R_{kl}^{2m}$  следуют, в частности, известные ур-ния для среднего квадрата расстояния между концами цепи  $R^2$  и среднего квадрата радиуса инерции  $\bar{S}^2$ . Показано, что  $R^{2m}$  меньше, чем  $R^{2m}$  для гауссовой функции распределения  $R$ , которой соответствует то же значение  $R^2$ , следовательно, истинная функция распределения для  $R$  спадает при больших  $R$  быстрее, чем соответствующая гауссовая функция. Отмечено также, что объемные эффекты сильнее влияют на  $R^2$ , чем на  $\bar{S}^2$ . В том же приближении вычислено влияние объемных эффектов на угловую асимметрию рассеянного света  $P(\theta)$  и предложен метод определения  $\bar{S}^2$  в неидеальном р-рителе из значения  $P(45^\circ)/P(135^\circ)$  при условии, что значение  $\bar{S}^2$  в идеальном р-рителе известно.

II. На основании теории р-ров Мак-Миллана и Майера (McMillan W. G., Mayer J. E., J. Chem. Phys., 1945, 13, 276) рассчитан второй вириальный коэф.  $A_2$  для р-ров полимеров. В отличие от других работ в этой области, автор не исходит из представления о гауссовых цепях, а рассматривает как внутри-, так и межмолекулярные взаимодействия. Вычислен 2-частичный фазовый интеграл и проведено разделение внутри- и межмолекулярных взаимодействий путем введения парц. одночастичных фазовых интегралов. Результат вычисления имеет вид:  $A_2 = (2\pi N_0 b^3 / 3M_0^2) (1 - \theta/T) F(\xi)$ , где  $N_0$  — число Авогадро,  $b$  — диаметр сегмента,  $M_0$  — мол. вес сегмента,  $\theta$  — точка Флори,  $T$  — т-ра,  $F(\xi) = 1 - \gamma_{20}\xi + (\gamma_{21} + \gamma_{30}) \times \xi^2 - \dots$ ,  $\xi = (6/\pi)^{1/2} (b/a)^3 (1 - \theta/T) N^{1/2}$ ,  $a$  — длина звена,  $N$  — число сегментов в цепи. Коэф.  $\gamma_{20} = 2,865$  и  $\gamma_{30} = 9,73$  учитывают межмолекулярные взаимодействия, коэф.  $\gamma_{21} = 8,78$  учитывает внутримолекулярные взаимодействия, которые, следовательно, не играют роли вблизи  $\theta$ -точки. Полученные автором коэф. при  $\xi$  и  $\xi^2$  в  $F(\xi)$  значительно больше, чем соответствующие коэф. в ранее предложенных теориях (Flory P. J., Krigbaum W. R., J. Chem. Phys., 1950, 18, 1086; РЖХим, 1957, 69032). Автор объясняет это тем, что в указанных теориях не учтена связь сегментов в цепи.

III. Предложена теория, учитывающая влияние объемных эффектов на статистич. вязкость  $[\eta]$  р-ров полимеров. Авторы пользуются теорией Кирквуда—Райзмана (Kirkwood J. G., Riseman J., J. Chem. Phys., 1948, 16, 565), но учитывают влияние объемных эффектов на распределение сегментов цепи относительно центра тяжести, а также (в грубом приближении) на гидродинамич. взаимодействие между сегментами. Теория ограничивается случаем, когда объемные эффекты можно рассматривать как малую поправку, что справедливо в плохих р-рителях. Авторы находят, что в случае молекул, полностью протекаемых для р-рителя  $[\eta] \approx (\bar{S}^2)_0 \alpha^2 (\bar{S}^2 - \text{средний квадрат радиуса инерции цепи})$ ,  $\alpha^2 = \bar{S}^2 / \bar{S}_0^2$ , нулевой индекс относится к идеальному р-рителю, а в случае полностью непротекаемых молекул  $[\eta] \approx (\bar{S}_0^2)^{1/2} (1 + 1,551\xi)/M$  (см. обозначения предыдущей статьи). Согласно теории Флори—Фокса (Flory P. J., Fox T. G., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1904),  $[\eta] \approx (\bar{S}_0^2)^{1/2} \alpha^2 / M$ , где  $\alpha^2 = 1 + (134/105) \xi$ . Следо-

вательно, согласно предложенной теории  $[\eta] \approx (\bar{S}_0^2)^{1/2} \times \alpha^{2,43}/M$ , т. е. эффективный гидродинамич. радиус цепи увеличивается с увеличением объемных эффектов слабее, чем  $(\bar{S}_0^2)^{1/2}$ . Это означает, что константа Флори  $\Phi$  убывает с улучшением р-рителя по закону  $\Phi = \Phi_0 (1 - 0,363 \xi)$  ( $\Phi_0$  — значение  $\Phi$  в идеальном р-рителе).

63269. Теория рассеяния света растворами полимеров. Флори, Бьючи (Theory of light scattering by polymer solutions. Flory P. J., Bueche A. M., J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 219—229 (англ.; рез. франц., нем.).

Теория рассеяния света р-рами полимеров усовершенствована путем учета вклада в интенсивность рассеянного света  $I$ , обусловленного межмолекулярным взаимодействием. Предполагается, что плотность сегментов каждой молекулы распределена вокруг центра тяжести в соответствии с гауссовой функцией. Теория авторов приводит к следующему ур-нию:  $Kc/l = 1/MP(\theta) + 2Q(\theta)A_2c + \{3R(\theta)A_3 + 4P(\theta)Q^2(\theta) - R(\theta)A_2^2M\}c^2 + \dots$ , где  $K$  — константа,  $c$  — конц-ция,  $M$  — мол. вес,  $A_2, A_3$  — вириальные коэф.,  $P(\theta)$  —  $Q(\theta)$ ,  $R(\theta)$  — функции угла рассеяния  $\theta$ .  $P(\theta)$  — обычная функция Дебая, для  $Q(\theta)$  получено выражение в виде ряда, члены которого вычислены в зависимости от отношения среднего квадратичного радиуса инерции цепи  $(\bar{S}^2)^{1/2}$  к длине волны  $\lambda$  и от термодинамич. параметров.  $Q(\theta) = 1$  в идеальных р-рителях (в точке Флори), но с улучшением р-рителя и увеличением  $(\bar{S}^2)^{1/2}/\lambda Q(\theta)$  при больших  $\theta$  становится заметно меньшим единицы. В этих случаях наблюдается кажущаяся зависимость  $A_2$  от  $\theta$ . Замена  $Q(\theta) = 1$  может в хороших р-рителях (особенно при больших  $M$ ) привести к существенным ошибкам.

63270. Изучение поведения поливинилбромид в растворе методами светорассеяния и вискозиметрии. Чеферри, Крышевский, Вейль (Etude par diffusion de la lumiere et viscosimétrie du bromure de polyvinyle en solution. Ciferri A., Kryszewski M., Weill G., J. Polymer. Sci., 1958, 27, № 115, 167—176 (франц.; рез. англ., нем.).

Полученный фотополимеризацией образец поливинилбромид разделен на 16 фракций. Для каждой из них методом светорассеяния определены мол. веса  $M$ , а также значения второго вириального коэф.  $B$ . Для ряда фракций определена статистич. вязкость  $[\eta]$  в тетрагидрофуране и циклогексане. По полученным данным определены следующие зависимости: в тетрагидрофуране  $[\eta] = 1,59 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,64}$ , в циклогексане  $[\eta] = 3,28 \cdot 10^{-2} M^{0,55}$ . Приведены также интегральные и дифференциальные кривые распределения по мол. весам. Отношение средневесового мол. веса к среднечисленному равно 1,8. Характер зависимости  $B$  и  $[\eta]$  от  $M$ , а также значения среднего квадрата расстояния между концами мол. цепи свидетельствуют о том, что в цепи растворенного поливинилбромид в соответствии с классич. теорией свернуты в мол. клубки, причем агрегация в р-ре отсутствует.

63271. О декстране. V. Форма и величина молекулы некоторых фракций декстрана. Шпонар, Лоттицкий. VI. Влияние концентрации декстрана, температуры и pH на растворимость декстрана в водно-спиртовом растворе при разной ионной силе. Лацко, Малек (O dextranu. V. Tvar a velikost molekul některých frakcí dextranu. Šponar Jaroslav, Loštický Cyril. VI. Vliv koncentrace dextranu, teploty a pH na rozpustnost dextranu ve vodně alkoholickém roztoku za různě iontové síly. Lacko Ladislav, Málek Jifí, Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1641—1648; № 11, 2006—2009 (чешск.).

V. У трех образцов декстрана (I) после кислотного



гидролиза были измерены методом рассеяния света мол. веса и величина молекул. Отношение констант диффузии  $D_{0,h}$  и  $D_{2,0}$ , определенных при помощи свободной диффузии, было использовано для охарактеризования полидисперсности. Далее были определены распределение констант диффузии и из него распределение мол. весов, что позволило сделать дальнейшие выводы о природе, форме и величине молекул I. Измерения показали, что самопроизвольная агрегация I по всей вероятности заключается в образовании небольшого кол-ва больших агрегатов. Luboš Matoušek

VI. Исследованы некоторые факторы, оказывающие влияние на выделение I. В качестве материала для опытов был использован природный I, штамма L6, гидролизованного при помощи разб.  $\text{HCl}$  (к-ты), фракция с  $M_n = 30\,000$ . Определение связи между кол-вом I в осадке и во всплывающем слое в системе дист. вода (100 об. ч.) — 96%-ный спирт (74 об. ч.) при  $\text{pH } 7.0$ ,  $t = 25^\circ$ ,  $\mu = 0.0885$  (при помощи смеси  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) показало, что частично деградированный I подчиняется правилу осадков. С возрастающим кол-вом I в осадке хотя абс. кол-во, растворенное во всплывающем слое, и возрастает, но относительное кол-во I во всплывающем слое падает вплоть до достижения предельного значения. Соотношение между растворимостью и ионной силой возможно представить в виде соотношения  $\lg L = \beta - K_s \cdot \mu$  (1) ( $L$  — растворимость,  $\beta$  и  $K_s$  — константы). Изучение зависимости между растворимостью и  $\text{pH}$  показало, что при  $\text{pH} < 7.0$  растворимость I при тех же остальных условиях выше. Зависимость растворимости от конц-ии фосфатов можно представить при помощи ур-ния 1, где вместо  $\mu$  подставляют конц-ию солей с. Т-ра оказывает на растворимость I значительное влияние даже в присутствии солей и ее изменения проявляются изменением значения  $\beta$  в ур-нии 1. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 42112. Vladimir Kostka

63272. Влияние полидисперсности на второй виральный коэффициент полиметилметакрилата в ацетоне. Цзянь Жэнь-юань, Ши Лян-хэ, Юй Ши-чэн, Касюэ тунбао, Scientia, Научн. вест., 1957, № 15, 472—473 (кит.)

63273. К определению молекулярных весов и распределений по молекулярным весам нефракционированных полимеров. Мейерхофф (Zur Bestimmung von Molekulargewichten und ihrer Verteilung bei unfractionierten Polymeren. Meyerhoff G., Z. Elektrochem., 1957, 61, № 9, 1249—1256 (нем.))

С целью сравнения различных способов определения мол. весов полимеров изучены 3 образца полистирола, полученные различными способами и сильно отличающиеся полидисперсностью. Показано, что при определении среднего мол. веса с помощью ультрацентрифуги можно использовать как средневесовые значения констант седиментации  $S_w$  и диффузии  $D_w$ , так и значения этих параметров, определенные соответственно по смещению максимума седиментационной диаграммы  $S(\text{макс.})$  и по методу максим. ординаты и площади кривой диффузии  $D$ . При попарной подстановке экстраполированных к бесконечному разбавлению значений этих параметров ( $S_w$  и  $D_w$  или  $S(\text{макс.})$  и  $D_A$ ), в ф-лу Сведберга даже в случае очень полидисперсных образцов получены одинаковые средние мол. веса  $M_{w,w}$ , близкие к средневесовым. Однако для второго вирального коэф.  $B$ , определенного с помощью ф-лы Сведберга по методу Шульца (Schulz G. V., Z. phys. Chem., 1944, 193, 168), получены различные значения в зависимости от того, какая пара значений параметров была использована. Правильнее для определения  $B$  использовать  $S_w$  и  $D_w$ . Определения среднечисленных мол. весов осмотич.

методом при использовании существующих типов мембран не дают достоверных результатов без предварительного пересаживания образца с целью удаления из него мономера и олигомеров. М. Мосевичкий 63274. Исследование полиакрилонитрила. V. О молекулярном распределении и изменении константы Хаггинса  $K'$  полиакрилонитрила, изготовленного различными методами. VI. Набухание полиакрилонитрила. VII. Свойства сополимеров акрилонитрил-метилметакрилат. Сибукана, Накагучи (Shibukawa Takashi, Nakaguchi Kohei), Kobunshi Kagaku, Chem. High Polym., 1957, 14, № 147, 353—356; № 150, 517—521; 522—527 (японск.; рез. англ.)

V. Исследовано мол. весовое распределение и изменение распределения с конверсией полиакрилонитрила, приготовленного при каталитич. полимеризации (II) в воде, гомог. II в водн. р-ре  $\text{ZnCl}_2$  и II в массе. Рассмотрена связь между константой Хаггинса и мол. строением.

VI. Изучено влияние т-ры вытяжки и термообработки, степени вытяжки, степени II, а также метода II на уд. вес, набухание и растворимость полиакрилонитриловых пленок. Установлено, что уд. вес, набухание и растворимость зависят от т-ры вытяжки. С увеличением степени II и т-ры подогрева уд. вес повышается, набухание и растворимость падают. В зависимости от метода II наблюдается увеличение уд. веса и уменьшение набухания в следующем ряду: II в массе, гетерог. II в воде и гомог. II в водн. р-рах  $\text{ZnCl}_2$ .

VII. Определены уд. вес, растворимость, коагулирование, т-ра размягчения и вязкость сополимеров акрилонитрил-метилметакрилат. С повышением содержания метилакрилата в сополимере уд. вес невытянутой пленки увеличивается, вытянутой — уменьшается. Растворимость растет, способность к коагуляции и т-ра размягчения падают. Вязкость р-ра диметилформамида не изменяется с изменением состава сополимера. Часть IV см. РЖХим, 1958, 45490.

Резюме авторов

63275. Гидродинамические характеристики и полидисперсность некоторых образцов этилцеллюлозы. Самсонова Т. И., Френкель С. Я., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 67—79 (рез. англ.)

Ряд образцов этилцеллюлозы (I) различных степеней замещения исследовался с помощью ультрацентрифуги; в частности, изучалось влияние окисления на мол. параметры. Исследованные образцы имели наиболее вероятные мол. веса  $M \leq 70\,000$  и были полидисперсны. Окисление сопровождается деполимеризацией и изменением характера полидисперсности. Функции молекулярновесового распределения (МВР) у исходных образцов достаточно сложны, но в ходе окисления различия между разными I сглаживаются, и МВР окисленных образцов описываются ур-ниями одинакового вида, для которых характерно  $M_n:M_w:M_z = 2:3:4$  (обозначения общепринятые). Исчезновение качеств. различия МВР у окисленных I свидетельствует о статистич. характере деполимеризации. Умеренные различия в хим. составе, обусловленные различными степенями замещения и окисления, не отражаются заметным образом на гидродинамич. характеристиках I. Зависимость  $[\eta]$  и константы седиментации от  $M$  в этилацетате имеет вид  $[\eta] = 2.82 \cdot 10^{-5} M \text{ дл/г}$ ,  $s_0 = 4.6 \cdot 10^{-2} M^{0.37}$  ед. Сведберга. Удовлетворение простого правила Штаудингера для  $[\eta]$  является несколько неожиданным и объясняется, по-видимому, одновременным влиянием набухания (объемных эффектов) и частичной проницаемости макромолекул. Эффективная длина мономерного звена I в этилацетате равна 25 А, что вдвое меньше, чем для

нитроцеллюлозы в том же р-рителе. Это указывает на большую компактность мол. клубков и соответственно на меньшую жесткость цепочек I по сравнению с другими эфирами целлюлозы, в согласии с макроскопич. свойствами этих в-в. В ходе окисления резко ухудшаются механич. свойства пленок, приготовленных из соответствующих образцов I.

С. Френкель

**63276. Растворы полимеров. III. Вязкость разбавленных растворов натурального каучука в смешанных растворителях. Капур, Гундия (Polymer solutions. III. Viscosity behaviour of dilute solutions of natural rubber in mixed solvents. Kapur S. L., Gundiah S.), Makromolek. Chem., 1958, 26, № 1—2, 119—125 (англ.; рез. нем.)**

Измерены характеристич. вязкости  $[\eta]$  р-ров НК в бензоле и *n*-гексане с добавками нерастворителей (этилового спирта) в кол-ве до 23%. Показано, что  $[\eta]$  в смесях уменьшается с увеличением содержания нерастворителя. Путем экстраполяции получены значения  $[\eta]$  в точке осаждения; эти значения не зависят от природы р-рителя. Определены также константы Хаггинса  $k'$  в зависимости от содержания нерастворителя; в точке осаждения  $k' = 0,5$  и не зависят от р-рителя. Часть II см. РЖХим, 1958, 27469.

Ю. Липатов

**63277. Предельная вязкость раствора высокомолекулярного вещества и эффект исключенного объема. Ямакава, Накадзима, Курата, Буссейрон (Ямакава, 1957, 1, № 3, 311—325 (японск.))**

**63278. Влияние воды на вязкость концентрированных р-ров полихлорвинил-тетрагидрофуран. Йосиока (Yoshioka Tamio), Kōrō какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 615—617 (японск.)**

**63279. Сорбция и диффузия водяных паров в полиметилметакрилат. Кавасаки, Сэки (Sorption and diffusion of water vapour in polymethyl methacrylate. Kawasaki Koji, Sekita Yoshiyasu), Oō буцүри, J. Appl. Phys., Japan, 1957, 26, № 12, 678—680 (англ.)**

Сняты изотермы сорбции и кривые кинетики сорбции и десорбции воды в полиметилметакрилат. Определенные по ур-нию Фика коэф. диффузии в случае кривых десорбции постоянны, а при расчете по кривым сорбции уменьшаются с увеличением содержания влаги в образце. При разных содержаниях влаги в образцах определены плотности образцов и показано, что они тем выше, чем больше содержание влаги в полимере. На основании полученных данных влияние сорбированной воды на коэф. диффузии объясняется уменьшением свободного объема между цепями с увеличением содержания влаги.

Ю. Липатов

**63280. Сорбция и диффузия в этилцеллюлозе.**

Часть 3. Сравнение этилцеллюлозы и каучука. Баррер, Берри, Слейтер (Sorption and diffusion in ethyl cellulose. Part III. Comparison between ethyl cellulose and rubber. Barrer R. M., Barrie J. A., Slater J.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 177—197 (англ.; рез. франц., нем.)

В интервале т-р 30—80° изучены сорбция и диффузия азота, *n*- и изобутана, *n*-, изо- и неопентана в этилцеллюлозе (I) и результаты сравнены с данными по сорбции тех же в-в в каучуке (II) (РЖХим, 1956, 13083). Показано, что процесс набухания I сильно экзотермичен и сопровождается уменьшением энтропии, в то время как растворение II характеризуется малыми тепловыми эффектами и отрицательным изменением энтропии. В обоих случаях обнаружена концентрационная зависимость коэф. диффузии, однако для I, в отличие от II, коэф. диффузии не зависит от т-ры. Показано влияние формы молекул сорбента

на коэф. диффузии в I и II. Различия, наблюдаемые для I и II, связаны с разным строением, различной гибкостью и плотностью упаковки цепей в I и II. Оценена эффективность применения мембран из I и II для разделения газов. Часть 2 см. РЖХим, 1957, 65846.

В. Кабанов

**63281. Термодиффузия макромолекул в растворе. Лангхаммер (Thermodiffusion de macromolécules en solution. Langhammer G.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 11-12, 885—893, Discuss., 893 (франц.)**

Изучалась термодиффузия полистирола и поливинилпирролидона в ряде р-рителей. Выведены расчетные ф-лы коэф. Сорета, дающего отношение коэф. термодиффузии к коэф. изотермич. диффузии. Описано фракционирование образцов методом термодиффузии. По полученным данным построены интегральные распределения по мол. весам, которые сравниваются с распределениями, полученными на основании фракционирования методом дробного осаждения.

М. Мосевичкий

**63282. Исследование термодиффузии тройных смесей с макромолекулярным компонентом. Лангхаммер, Квизш (Einige Versuche zur Thermodiffusion ternärer Mischungen mit einem makromolekularen Bestandteil. Langhammer G., Quitzsch K.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 208, № 1-2, 131—134 (нем.)**

Исследована термодиффузия в р-рах, содержащих коллидон (1%) и NaCl (10%), при разности т-р 40° и средней т-ре 32°. Вычислено значение величины  $j = c_n / c_v - 1$  ( $c_v$  и  $c_n$  — конц-ии в верхней и нижней камерах) и определены коэф. Сорета. Полученные данные показывают, что разделение компонентов, характеризуемое величиной  $j$ , для каждого компонента смеси меньше, чем в случае термодиффузии одного компонента; особенно заметно это для NaCl. Исследована также термодиффузия смеси коллидона (1%) и красителя (1%), связанного с коллидоном адсорбционными силами (бензопурпурин); в данном случае при термодиффузии разделения компонентов не происходит.

Ю. Липатов

**63283. Изучение механо-химических систем. Части II, III. Рой-Чаудхури, Басу (Studies on mechanochemical systems. Parts II, III. Roy Chaudhury Phanibhusan, Basu Sadhan), Makromolek. Chem., 1958, 26, № 1—2, 67—74; 75—79 (англ.; рез. нем.)**

II. Исследована роль осмотич. явлений в процессе механо-хим. изменений геля гидролизованного на 33% полиметилакрилата. Авторы указывают на существенную роль явлений Доннана в процессе расширения геля при его нейтр-ции; между гелем и внешней средой устанавливается равновесное распределение ионов натрия, в результате чего осмотич. давление в геле будет намного выше, чем в окружающей гель среде; это приведет к возрастанию объема геля. Вычислено осмотич. давление в геле по ур-нию  $\pi = n_1 RT / (V_g - V_d)$ , где  $n_1$  — число молей противоионов, вычисленное из степени нейтр-ции,  $V_g$  — объем геля и  $V_d$  — объем сухого геля. Найдено, что в начальных стадиях нейтр-ции осмотич. давление очень велико (8 атм при нейтр-ции на 10%). На основании полученных данных делается вывод, что процессы расширения и сжатия геля могут быть объяснены рядом с электростатич. эффектами также и доннановским осмотич. эффектом; последнее подтверждается влиянием на механо-хим. явления природы катиона, которое подчиняется правилу Гофмейстера. Контракция геля в р-ре соли также может быть объяснена доннановскими эффектами. Делается вывод, что ме-



наблюдаемых различий в I и II. 1957, 6584. В. Кабанов. Растворы полиметилметакрилатов. *Chem. Phys.* 1957, 893. Диссертация.

наблюдаемых различий в I и II. 1957, 6584. В. Кабанов. Растворы полиметилметакрилатов. *Chem. Phys.* 1957, 893. Диссертация.

наблюдаемых различий в I и II. 1957, 6584. В. Кабанов. Растворы полиметилметакрилатов. *Chem. Phys.* 1957, 893. Диссертация.

наблюдаемых различий в I и II. 1957, 6584. В. Кабанов. Растворы полиметилметакрилатов. *Chem. Phys.* 1957, 893. Диссертация.

наблюдаемых различий в I и II. 1957, 6584. В. Кабанов. Растворы полиметилметакрилатов. *Chem. Phys.* 1957, 893. Диссертация.

наблюдаемых различий в I и II. 1957, 6584. В. Кабанов. Растворы полиметилметакрилатов. *Chem. Phys.* 1957, 893. Диссертация.

наблюдаемых различий в I и II. 1957, 6584. В. Кабанов. Растворы полиметилметакрилатов. *Chem. Phys.* 1957, 893. Диссертация.

наблюдаемых различий в I и II. 1957, 6584. В. Кабанов. Растворы полиметилметакрилатов. *Chem. Phys.* 1957, 893. Диссертация.

наблюдаемых различий в I и II. 1957, 6584. В. Кабанов. Растворы полиметилметакрилатов. *Chem. Phys.* 1957, 893. Диссертация.

наблюдаемых различий в I и II. 1957, 6584. В. Кабанов. Растворы полиметилметакрилатов. *Chem. Phys.* 1957, 893. Диссертация.

вергнутых набуханию в различных р-рителях, от показателя преломления р-рителя. Показано, что существенное влияние на суммарную величину двулучепреломления наряду с двулучепреломлением от кристаллич. и от аморфных областей оказывает «двулучепреломление формы», связанное с ориентацией аморфного материала и кристаллич. агрегатов. Интерпретация полученных данных на основе теории Винера указывает на перпендикулярную ориентацию кристаллов по отношению к цепям в аморфных областях.

В. Кабанов. 63289. Рефракция полиэтилена. Бьянки, Люцел, Прайс (The refractivity of polyethylene. Bianchi Joseph P., Luetzel William G., Price Fraser P.), *J. Polymer Sci.*, 1958, 27, № 115, 561—563 (англ.).

Измерена уд. рефракция для двух типов полиэтилена (алатон-10 и Марлекс-50) в широком интервале т-р, включающим т-ру плавления. Показано, что уд. рефракция в исследованном интервале т-р остается постоянной и удовлетворительно совпадает с рассчитанной на основе мол. рефракции  $\text{CH}_2$ -группы.

В. Кабанов. 63290. Определение жесткости цепи каучукоподобного полимера. Стейн (The determination of the stiffness of the chain of a rubber-like polymer. Stein Richards S.), *J. Polymer Sci.*, 1958, 28, № 116, 83—86 (англ.; реф. франц., нем.).

Приводится расчет ИК-дихроизма для ориентированного спитого каучукоподобного аморфного полимера, мол. цепь которого представляется в виде свободно ориентирующихся в пространстве статистич. сегментов. Дихроизм ориентированного растяжением полимера  $D$  связывается с напряжением при растяжении  $\sigma$  уравнением  $(D-1)/\sigma \approx (3/10)M_0z/pN_0kT$ . В этом выражении отношение  $(D-1)/\sigma$  однозначно зависит от  $z$  — числа мономерных единиц в одном сегменте. Поскольку остальные величины ( $M_0$  — мол. вес мономера,  $p$  — плотность,  $N_0$  — число Авогадро,  $k$  — постоянная Больцмана и  $T$  — абс. т-ра) являются универсальными постоянными или легко определяются экспериментально; отношение  $(D-1)/\sigma$  удобно для определения  $z$ , которое служит мерой мол. жесткости цепи.

В. Кушнер. 63291. Кристаллизация гибких полимерных молекул. Манделькерн Л., *Успехи химии*, 1958, 27, № 2, 193—239.

См. РЖХим, 1957, 69044. 63292. Кинетика кристаллизации полиэфиров. Такаянаги (Takayanagi Motowo), Кюсю дай-гаку когакубу кий, *Mem. Fac. Engng. Kyushu Univ.*, 1957, 16, № 3, pp. 111—149, ill. (англ.).

Описан синтез полиэтиленадиата и для полученного полимера и его фракций определены средняя длина цепи и установлена связь вязкости расплава с величиной мол. веса при т-рах 60—120°. Для фракций микроскопич. путем определены скорости роста сферолитов в зависимости от т-ры. Скорость роста сферолитов в тонком слое в радиальном направлении постоянна и максимальна при т-ре, несколько ниже т-ры плавления. На кривых зависимости логарифма скорости от т-ры отчетливо проявляются 3 области, в которых происходит скачкообразное изменение скорости роста. Такие изменения связываются с изменением структуры сферолитов в зависимости от т-ры кристаллизации; установлено, что скорость роста сферолитов зависит от их структуры. Приведены микрофотографии различных структур сферолитов, полученных при разных т-рах. Сферолиты, полученные при низких т-рах, характеризуются отрицательным знаком двулучепреломления в радиальном направлении; сферолиты, полученные при высоких т-рах, имеют по-

положительное двулучепреломление и полученные при промежуточных  $t$ -рах имеют структуру слоев, в которых знак двулучепреломления чередуется. Рассматривается механизм роста сферолитов в предположении, что рост происходит за счет образования двурного зародыша на поверхности сферолита. Энергия активации кристаллизации полимера на поверхности сферолита рассматривается как часть энергии активации вязкого течения переохлажд. расплава. Даны ур-ния, описывающие линейную скорость роста сферолитов; ур-ния применены к эксперим. данным. На основе теоретич. соображений рассмотрена и сопоставлена с эксперим. данными зависимость скорости роста сферолитов от мол. веса. Дилатометрически определены скорости кристаллизации фракций при разных  $t$ -рах. В этом случае также обнаружено наличие точек разрыва на зависимости скорости кристаллизации от  $t$ -ры; эти точки совпадают с найденными для скорости роста сферолитов. Определены константы скорости роста центров кристаллизации и установлено их уменьшение, пропорциональное корню квадратному из мол. веса. Это объясняется тем, что энтропия активации образования сферолитов и их роста уменьшается пропорционально корню из мол. веса независимо от  $t$ -ры. На основе сопоставления этих данных с данными по скоростям роста сферолитов определены скорости образования зародышей сферолитов. Установлено также влияние фракционирования на скорость кристаллизации. Изменения в скорости кристаллизации связываются с изменениями вязкости расплавов соответствующих фракций. При общем рассмотрении процесса кристаллизации полиэфиров из расплава, автор полагает, что этот процесс определяется главным образом скоростью образования зародышей сферолитов и скоростью их роста.

Ю. Липатов

**63293.** Изучение структуры полимеров с помощью диффузии. Ауэрбак, Миллер, Курыла, Герман (A diffusivity approach for studying polymer structure. Auerbach I., Miller W. R., Kuryla W. C., Gehman S. D.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 129—150 (англ.)

Авторы считают, что для выяснения строения полимеров диффузионным методом наиболее перспективным является изучение диффузии в полимеры низкомолекулярных в-в с короткой углеводородной цепью, длина которой сравнима с эффективной длиной сегментов макромолекулы полимера. Разработан метод измерения коэф. диффузии  $D$  органич. соединений в полимерах с применением  $C^{14}$  в качестве радиоактивного индикатора. Измерены значения  $D$  для октадекана (I), октадеканола, стеариновой к-ты и октадецилстеарата в натуральном каучуке, балате, полиизобутилене, полихлоропрене, полиэтилене, сополимере бутадиена с акрилонитрилом, сополимере бутадиена со стиролом GR-S, а также в гидрированных полиизопрене, полибутадиене и GR-S при  $t$ -рах 40—120°. Показано, что для I в каучуке  $D$  не зависит от конц-ии. Для диффузии ряда углеводородов в полиизобутилене  $D$  меняется с мол. весом диффундирующего в-ва  $M$  и обратно пропорционально  $M^n$ , где  $1 < n < 2$ . Для диффузии в каучуке  $D$  меняется обратно пропорционально  $M$ . По-видимому, элементарным актом процесса является поворот цепи вокруг связи C—C, причем каждый добавленный к цепи атом C дает одинаковый инкремент силы трения. Октадеканол и стеариновая к-та диффундируют медленнее, чем I, вследствие димеризации. Энергия активации диффузии  $E$  зависит в основном от природы полимера. Для ненасыщ. углеводородных полимеров  $E = -от -8 до -9 ккал$ , для насыщ. 10—11 ккал, для полимеров с полярными группами  $E = 12,7—14,0 ккал$ . Кристаллизация увеличивает  $E$  до 12,2 ккал в поли-

этилене и до 16,3 ккал в балате.  $E$  в изученном интервале не меняется с  $t$ -рой. Энергия активации диффузии в полимерах близка к энергии активации вязкого течения. Для диффузии I в ряде полимеров  $D$  линейно растет с увеличением коэф. термич. расширения полимеров и уменьшается с увеличением плотности их. Наличие двойной связи в полимере повышает  $D$  на 47—61%, что может быть объяснено увеличением жесткости цепи. Вальцевание каучука несколько уменьшает  $D$ . При образовании поперечных связей в каучуке действием перекиси дикумола  $D$  проходит через максимум, совпадающий с максимумом прочности на разрыв. Найдена корреляция между величиной  $D$  для I в ряде полимеров и потерями на трение при частоте 60 кГц.

И. Слоним

**63294.** Исследование ориентации в высокополимерах. IV. Влияние скорости охлаждения в интервале температуры стеклования на плотность упаковки полимерных стекол. Каргин В. А., Липатов Ю. С., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 326—331 (рус. англ.)

Получены изотермы сорбции метилового эфира масляной к-ты изотропным, ориентированным, отожженным и закаленным полиметилметакрилатом, а также теплоты растворения отожженного и неотожженного (закаленного) образцов полиметилметакрилата и полистирола. Показано, что закалка приводит к большему изменению сорбционной способности образцов, чем их ориентация, но не сказывается практически на теплотах растворения. Это связывается с тем, что величина теплоты растворения определяется только межмолекулярным взаимодействием, а сорбционная способность зависит также от конфигурации молекул в образце. Полученные данные показывают таким образом, что влияние скорости охлаждения на определяемую термохимически плотность упаковки значительно меньше, чем влияние ориентации (часть I, см. РЖХим, 1956, 75143). Определены также изотермы сорбции воды закаленным и отожженным полиметилметакрилатом мол. в. 1 800 000 и 500 000. Сопоставление изменения теплот растворения полимерных стекол при закалке с имеющимися данными по низкомолекулярным стеклам показывает, что эффекты изменения объема в зависимости от условий обработки выражены для полимеров менее заметно, чем для простых стекол. Часть III см. РЖХим, 1958, 52528.

Ю. Липатов

**63295.** Интерпретация свойств прочности аморфных полимеров ниже температуры стеклования. Бухдал (An interpretation of the strength properties of amorphous polymers below the glass transformation temperature. Buchdahl R.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 239—242 (англ.)

Большинство попыток объяснения величины предельной прочности  $S$  аморфных полимеров ниже  $T_g$  связано с представлением о трещинах и других дефектах структуры на поверхности образца. Однако это представление кажется неоправданным в случае полимеров. Сильные расхождения между эксперим. и теоретич. значениями  $S$  получаются из-за произвольного предположения (при теоретич. оценке), что при разрушении образца одновременно деформируется и рвется большое число валентных связей. Это предположение отбрасывается и считается, что процесс развивается постепенно, начиная с образования под нагрузкой механич. неустойчивости, которая возникает тогда, когда достигается предел прочности  $S$ . Две полимерные цепи смещаются друг относительно друга, и можно легко оценить теоретич. значение  $S = \sigma_c = (b/a)(G/2\pi)$ , где  $b$  — расстояние между мономерными единицами,  $a$  — расстояние между цепя-



ми и  $G$  — модуль сдвига (или Юнга). Из этого выражения видно, что  $S/G = \text{const}$ . Из эксперим. данных следует, что порядки величины  $S/G$  точно совпадают с теоретическим для целого ряда полимеров. Обсуждено влияние  $T$ -ры, частоты и ориентации на  $S$ .

В. Кушнер

63296. Изучение деформаций твердых высокополимеров. Ито (Studies on straining of high polymer solids. Ito Katsuhiko), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 419—431 (англ.; рез. франц., нем.)

Механические свойства высокополимеров исследуются с точки зрения их мол. строения. В качестве представителей сеточных полимеров взята полностью отвержденная эпоксианная смола (I), а представителя линейных полимеров — твердый поливинилхлорид (II). Образцы в основном исследовались на сжатие на основе кривых деформации. Автор разделяет деформации полимеров на 2 вида: а) связанный с внутримолекулярным микроброуновским движением; б) — с межмолекулярным макроброуновским движением. Деформации I являются деформациями вида а. Остаточные деформации, которые наблюдаются в эксперименте, объясняются влиянием вторичных узлов, которые распадаются при высокотемпературном отжиге. Но даже при длительном отжиге остаточные деформации II не исчезают полностью, что указывает на истинное течение, которое происходит при деформации II, или, другими словами, что при деформации II происходит как деформация вида а, так и вида б. Отношение деформаций вида а к виду б в II оказалось неожиданно большим при комнатных  $T$ -рах, но это отношение быстро убывает при повышении  $T$ -ры.  $200^\circ$  является  $T$ -рой диссоциации вторичных узлов, и при этой  $T$ -ре выше деформации II пренебрежимо малы. Отношение деформаций а к б у полистирола оказалось выше, чем у II, что объясняется метастабильной 3-мерной структурой полистирола, обремененной взаимодействием бензольных колец. Уменьшение скорости деформации II приводит к увеличению деформации типа б. Изучение способности II к пластич. обработке показало, что повышение  $T$ -ры увеличивает эту способность.

Т. Хазанович

63297. К вопросу систематизации в области макромолекулярных соединений. II. Степень полимеризации — новый критерий систематизации макромолекулярных соединений. Костеску (Contribuții la sistematizarea produșilor macromoleculari. II. Constanta P, un nou criteriu de sistematizare a produșilor macromoleculari. Costescu Dan), Comun. Acad. RPR, 1957, 7, № 10, 853—862 (рум.; рез. русск., франц.)

Предлагается систематизацию макромолекулярных в-в производить по степени полимеризации ( $P$ ), отвечающей точке перегиба кривых зависимости вязкости от мол. веса.  $P$  характеризует предельное значение степени полимеризации выше которого механич. свойства не зависят от мол. веса. Установлено, что значение  $P$  зависит от энергии межмолекулярных связей и микроструктуры цепей. Классификация полимеров по значению  $P$  отражает связь между мол. структурой и физ.-мех. свойствами соответствующих полимеров. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 6759.

Из резюме авторов

63298. Спектр релаксации кристаллических высокомолекулярных веществ. Фудзино, Каваи, Хорино, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, 6, № 43, 209—213 (японск.)

63299. Явление релаксации высокополимеров и его молекулярный механизм. Накада, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, 6, № 43, 223—226 (японск.)

63300. Вязкоупругость высокомолекулярных веществ и движение цепочки молекул. Нохара, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, 6, № 43, 214—219 (японск.)

63301. Диэлектрические свойства высокомолекулярных веществ при сверхнизких частотах. Накадзима, Сайто, Кобунси, 1957, 6, № 66, 444—447 (японск.)

63302. Полимеры  $n$ -гидроксиметилбензойной кислоты. Заморский, Веселый (Polymery kyseliny  $p$ -hydroxymethylbenzoové. (Předběžné sdělení). Zámorský Zdeněk, Veselý Rudolf), Chem. průmysl, 1958, 8, № 2, 106—108 (чешск.; рез. русск., англ.)

Определены основные физ. свойства полимеров  $n$ -гидроксиметилбензойной к-ты. Резюме авторов

63303. Действие ультразвука на плексиглас. Капустин А. П. В сб.: Применение ультразвука к исслед. вещества. Вып. 6, М., 1958, 139—142

При действии ультразвука на линзы, изготовленные из плексигласа, на них возникают наплывы, распространение которых на поверхности зависит от интенсивности, частоты и времени действия ультразвука. При интенсивности ультразвука  $\sim 3 \text{ вт/см}^2$  первые признаки наплыва появлялись после 20 сек. облучения. Наплывы возникали как на стороне, обращенной к кварцу, так и на противоположной. Наряду с внешними изменениями в плексигласе происходят внутренние изменения, вызывающие возникновение двойного лучепреломления, обусловленного изменениями в строении аморфного полимера.

Б. Кудрявцев

63304. Высокомолекулярные вещества и ядерные излучения. 2. Замечания в связи с выбором и применением источников излучений в технологии высокомолекулярных веществ. Михалку, Маркович (Substanțele macromoleculare și radiațiile nucleare. 2. Citeva probleme în legătură cu alegerea și utilizarea surselor de radiații în tehnologia macromoleculare. Mihalcu M., Marcovici M.), Ind. ușoară, 1958, 5, № 1, 19—23 (рум.)

Обзор. Библ. 22 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 6758.

63305. Связь между строением молекул и их реакционной способностью в процессах полимеризации. Багдасарьян Х. С. В сб.: Успехи химии и технологии полимеров. 2. М., Госхимиздат, 1957, 62—80

Обзор. Библ. 16 назв.

63306. Некоторые вопросы термодинамики и кинетики полимеризации. Дейнтон, Айвин (Some thermodynamic and kinetic aspects of addition polymerisation. Dainton F. S., Ivin K. J.), Quart. Revs. London Chem. Soc., 1958, 12, № 1, 61—92 (англ.)

Обзор. Библ. 62 назв.

63307. Нестационарно-кинетическое определение времени жизни полимерных радикалов. Фант, Коллинс (Non-stationary state kinetic determination of polymer radical lifetimes. Funt B. Lionel, Collins Edward), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 97—107 (англ.; рез. франц., нем.)

Струя мономера (стирол (I) или  $n$ -бутилакрилат (II)) в смеси с инициатором (2% динитрила азобисмасляной к-ты (III)) пропускалась через вертикальную трубку, верхняя часть ( $l_1 = 5 \text{ см}$ ) которой освещалась УФ-светом при помощи дуговой Hg-лампы, а нижняя ( $l_2 = 16—93 \text{ см}$ ) заканчивалась колбой, заполненной ингибитором полимеризации. Глубина превращения (IV) в случае I измерялась путем спектрофотометрич. или нефелометрич. определений концентрации полистирола в колбе, а в случае II — путем гравиметрич. анализа полибутилакрилата. Интенсивность ( $3,03 \cdot 10^{-6}$  эйнштейн/сек.) облучения измерена

при помощи оксидантного актинометра. Выведено уравнение, связывающее время ( $\tau$ ) жизни полимерного радикала с  $\Pi$  и со временем ( $t_2$ ), в течение которого смесь, подвергаясь облучению, проходит путь  $l_2$ . Сравнением уравнения с эксперим. кривой  $\Pi = f(t_2)$  найдены следующие величины  $\tau$ : для I 0,24, для II 1,8, для III  $\tau < 0,033$  сек. Г. Королев

**63308. 2. Азонирилы как инициаторы полимеризации метилметакрилата.** Саха, Нанди, Палит (2. Azonitriles as initiators for polymerization of methyl methacrylate. Saha N. G., Nandi U. S., Palit S. R.), J. Chem. Soc., 1958, Jan. 7—12 (англ.)

Исследована кинетика полимеризации метилметакрилата (I) в массе и в р-ре толуола (II) и этилацетата (III) при 60°; инициаторы — динитрилы азодидиклогексан-1,1'-дикарбоновой (IV),  $\alpha, \alpha'$ -азоди- $\alpha$ -метилвалериановой,  $\alpha, \alpha'$ -азодизомасляной,  $\alpha, \alpha'$ -азоди- $\alpha$ -метилмасляной,  $\alpha, \alpha'$ -азоди- $\alpha, \beta$ -триметилмасляной и  $\alpha, \alpha'$ -азоди- $\alpha$ -этилмасляной к-т. Показано, что во всех случаях скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора и концентрации мономера в степени 1,1 при проведении р-ции в II и 1,0 при проведении р-ции в III. Величина отношения  $k_0^{1/2}/k_p = 8,32$  ( $k_0$  и  $k_p$  — константы скоростей р-ций обрыва и роста). Скорости инициирования всеми исследованными азонирилами, за исключением IV, являющегося менее активным инициатором, практически одинаковы. Эффективность инициирования, равная в массе 0,82, уменьшается до 0,5 при разбавлении. Величина  $10^5 k_{\text{пер}}/k_p$  через инициаторы  $\approx 0$ , через мономер, 1,0, через II 1,83—2,70, через III 1,50 ( $k_{\text{пер}}$  — константа скорости р-ции передачи). См. также РЖХим., 1956, 61733.

**63309. 3. Влияние температуры на инициирование полимеризации стирола азонирилами.** Саха, Нанди, Палит (3. The effect of temperature on azonitriles as initiators in the polymerization of styrene. Saha N. G., Nandi U. S., Palit S. R.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 12—16 (англ.)

Исследована кинетика полимеризации стирола в массе и в р-ре толуола при 30—117°; инициаторы: динитрилы  $\alpha, \alpha'$ -азодизомасляной (I), азодидиклогексан-1,1'-дикарбоновой (II),  $\alpha, \alpha'$ -азоди- $\alpha, \gamma$ -диметилвалериановой (III),  $\alpha, \alpha'$ -азоди- $\alpha$ -метилвалериановой,  $\alpha, \alpha'$ -азоди- $\alpha$ -метилмасляной и  $\alpha, \alpha'$ -азоди- $\alpha$ -метилизобутириновой к-т. Во всех случаях скорость полимеризации пропорциональна  $V_{\text{ин}}$  (с — конц-ия инициатора). Скорости инициирования  $V_{\text{ин}}$  практически не зависят от строения азонирила; для I, II и III  $V_{\text{ин}}/c$  равно  $9,2 \cdot 10^{13} \exp(-28,5/RT)$ ,  $6,82 \cdot 10^{14} \times \exp(-27,6/RT)$  и  $8,89 \cdot 10^{14} \exp(-28,9/RT)$  соответственно. Эффективность инициирования равна 0,6 независимо от природы инициатора и т-ры  $k_0^{1/2}/k_p = 9,4 \cdot 10^{-3} \times \exp(4,4/RT)$  ( $k_0$  и  $k_p$  — константы скоростей р-ции обрыва и роста). Константы передачи ( $\times 10^5$ ) через инициаторы равны нулю, через мономер 2,0 (при 30°), через толуол 2,1 (при 60°);  $E_1 - E_p = 5,3$  ккал/моль ( $E_1$  и  $E_p$  — энергии активации р-ций передачи цепи через мономер и р-ции роста цепи). Часть 2 см. РЖХим., 1956, 61733.

**63310. Изучение акриловых волокон. I. Сополимеризация акрилонитрила, метилакрилата и метилметакрилата в водной среде.** Югути, Ватанабэ (Yuguchi Sadao, Watanabe Masamoto), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1958, 15, № 154, 129—135 (японск.; рез. англ.)

Получены следующие значения констант сополимеризации при 20°: акрилонитрилметилакрилат  $r_1 = 0,15 \pm 0,03$ ;  $r_2 = 1,05 \pm 0,40$  и акрилонитрилметилметакрилат  $r_1 = 0,75 \pm 0,20$ ;  $r_2 = 1,22 \pm 0,20$ . Резюме авторов

**63311. Полимеризация этилена в присутствии тетрагидрохлористого титана и некоторых металлалкилов.** Мак-Гауэн, Форд (Polymerizations of ethylene in the presence of titanium tetrachloride and certain metal alkyls. McGowan J. C., Ford B. M.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1149—1152 (англ.)

Проведено измерение начальной скорости полимеризации  $C_2H_4$  в присутствии  $TiCl_4$  и бутиллития (I) либо дибутилдика (II) при 30°. Скорость зависит от числа оборотов мешалки до 280 об/мин. В присутствии избытка I или II (обычно 2—8-кратного) скорость пропорциональна квадрату давления  $C_2H_4$ , кон-ву  $TiCl_4$  и не зависит от кол-ва и вида металл-алкилов. Если мол. отношение  $TiCl_4 : II > 1$ , р-ция начинается быстро, но вскоре почти останавливается. Аналогично влияют добавки  $O_2$  к  $C_2H_4$  (0,36—1,38 об.%). При очень большом избытке II ( $II : TiCl_4 = 80—150$ ) скорость обратно пропорциональна его кон-ву. Предложен механизм р-ции, включающий последовательное присоединение двух молекул  $C_2H_4$  к алкильному производному  $Ti(3+)$ , в которое  $TiCl_4$  нацело переходит при р-ции с I или II. Образование неактивных алкильных производных  $Ti$  в присутствии большого избытка II объясняет замедление р-ции.

**63312. Полимеризация акрилонитрила с помощью трехфтористого бора в амидных растворителях.** Кемпбелл (Polymerization of acrylonitrile by boron trifluoride in amide solvents. Campbell T. W.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 87—96 (англ.; рез. франц., нем.)

Ампульным методом исследована полимеризация акрилонитрила с  $BF_3$ . В качестве среды пригодны р-рители амидного типа, имеющие хотя бы одну группу  $N-CH_3$ . Полимеризация протекает только в присутствии  $O_2$ . При 100° максим. выход полимера достигается через 4 часа; при комнатной т-ре полимер не образуется даже в течение 120 час. Предполагается радикальный механизм. Свободные радикалы появляются при термич. распаде перекисей, образующихся при взаимодействии  $O_2$  с комплексом растворителя- $BF_3$ .

**63313. Кислородные соединения как сокатализаторы при виниловой полимеризации с триэтилбором.** Фурукава, Цурута (Oxygen compounds as cocatalyst for triethylboron-catalyzed vinyl polymerization. Furukawa Junji, Tsuruta Teiji), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 227—229 (англ.)

Обнаружено, что виниловая полимеризация, вызванная  $B(C_2H_5)_3$ , значительно ускоряется в присутствии  $O_2$  и кислородсодержащих соединений ( $H_2O_2$ , окислы металлов). Увеличение кол-ва  $O_2$  от 1,6 до 14,3 мол.% от кол-ва  $B(C_2H_5)_3$  увеличивает конверсию винилацетата (I) с 8,3% до 40% (0,104 моля I, 0,0027 моля  $B(C_2H_5)_3$ , 30°, время — 26 час.). Применение  $H_2O_2$  (< 80 мол.% от  $B(C_2H_5)_3$ ) при полимеризации I, стирола, метилметакрилата, акрилонитрила увеличивает конверсию в 3—6 раз по сравнению с полученной в атмосфере  $N_2$ . В присутствии  $MnO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $SnO$  (50 мол.% от  $B(C_2H_5)_3$ ) конверсия I равна соответственно 23,0; 23,2; 13,8%. В атмосфере воздуха конверсия 15,7% (6,4 мол.%  $O_2$  от  $B(C_2H_5)_3$ ); в атмосфере  $N_2$  конверсия 4,4% (условия полимеризации: 0,206 моля I, 0,0027 моля  $B(C_2H_5)_3$ , 25°, 72 часа).

**63314. Полимеризация и сополимеризация олефинов с триалкилбором.** Ашикари (Polymerization and copolymerization of olefins with trialkylboron catalysts. Ashikari Nobuyuki), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 250—252 (англ.)

Акрилонитрил (I) и винилхлорид (II) полимеризуются при комнатной т-ре очень быстро с высоким



выходами (в массе или в р-ре выход полимера II 50%, в эмульсии — 90%). Стирол (III) полимеризуется в массе медленно, но в эмульсии очень быстро дает полимеры с мол. весом  $1 \cdot 10^6$ — $2 \cdot 10^6$ . Легко получают сополимеры I—II, I—III, I—винилацетат (IV), II—IV, II—III, II—IV. Изобутилен не полимеризуется отдельно, но дает сополимеры с указанными мономерами. I и II быстро сополимеризуются в массе и эмульсии. Соплимер растворим в III и нерастворим в бензоле и диметилформамиде. Для других систем р-ция в массе медленная. В паре III—IV скорость мала даже в эмульсии. Получены полимеры акриловых и метакриловых эфиров и их сополимеры с другими олефинами.

А. Арест-Якубович  
63315. Диэтилкадмий как инициатор винилового полимеризации. Фурукава, Цурута, Фуэно (Diethylcadmium as an initiator for vinyl polymerization. Furukawa Junji, Tsuruta Teiji, Fueno Takayuki), J. Polymer. Sci., 1958, 28, № 116, 234—235 (англ.)

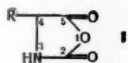
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  использован для иницирования полимеризации акрилонитрила (I), метилметакрилата (II), винилхлорида (III), винилацетата (IV), стирола (V). Выход полимера (1-е число) и степень полимеризации (2-е число) при комнатной т-ре за 41 час (1 мл  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  на 10 мл мономера): I 1,8%, 70 (44 часа); II 88,5%, 4260; III 12,4%, 40; IV 45,5%, 130; V 8,6%, 920. В тех же условиях бутадиев дает небольшое кол-во жидкого полимера; с *n*-бутилвиниловым эфиром полимеризация не идет. Расположение мономеров в указанном ряду указывает на анионную природу полимеризации.

А. Арест-Якубович  
63316. О полимеризации скипидара с катализатором Циглера. Ачон, Гарсия-Баньон, Матео (Über die Polymerisation von Terpentinöl mit Ziegler-Katalysatoren. Vorläuf. Mitt. Achón M. A., García-Bañón M. I., Mateo J. L.), Makromolek. Chem., 1958, 26, № 1-2, 175—177 (нем.)

Проведена полимеризация скипидара (84%  $\alpha$ -пинена, 10%  $\beta$ -пинена, 6% осадка) с катализатором, образованным при смешении  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$  и  $\text{TiCl}_4$ . Получены полимеры с мол. весом от 390 (при 7°) до 2300 (при 0°).

А. Арест-Якубович  
63317. К вопросу о механизме полимеризации аминокислот-N-ангидридов карбоновых кислот. Исследование изотопного эффекта. II. III. Хейнс, Шульце, Брокман (Zum Mechanismus der Polymerisation von Aminosäure-N-Carbonsäureanhydriden. Untersuchungen zum Isotopie-Effekt. II, III. Heyns Kurt, Schultze Hans, Brockmann Rolf), Liebigs Ann. Chem., 1958, 611, № 1-3, 33—39; 40—57 (нем.)

II. Исследован механизм полимеризации соединений



типа (I) путем определения изотопного эффекта углерода в образующейся путем определения изотопного эффекта углерода в образующейся  $\text{CO}_2$ . Предварительно, применительно к глицин-N-ангидриду карбоновой к-ты, путем определения  $\text{C}^{13}$  было показано, что полимеризация, вызванная возбуждением, не отличается от термической в том отношении, что  $\text{CO}_2$  образуется за счет отщепления углеродного атома 2 в кольце I. Для полимеризации применялся I с нормальным соотношением изотопов, возогнанный в высоком вакууме. Р-ция проводилась в нитробензоле при 55°. В качестве возбудителей применялись анилин, саркозин, фенилаланин и саркозиндиэтилаид. Выделяющаяся  $\text{CO}_2$  после прохождения через ловушку, охлажденную до  $-80^\circ$ , собиралась последовательно в виде пяти фрак-

ций, которые очищались возгонкой в высоком вакууме при  $-120^\circ$ . Масс-спектрометрич. методом изотопный эффект не был обнаружен.

III. Исследован изотопный эффект O, содержащегося в  $\text{CO}_2$ , выделяющийся при полимеризации соединений типа I. Выделяющаяся при р-ции  $\text{CO}_2$  улавливалась в виде пяти последовательных фракций и содержание  $\text{O}^{18}$  определялось при помощи масс-спектрометра. Построены кривые зависимости полученных при этом значений от кол-ва образовавшейся  $\text{CO}_2$ . В зависимости от соединения типа I и характера инициатора обнаружен больший или меньший изотопный эффект, следовательно, как разрыв связи 1—5 кольца, так и присоединение инициатора к атому 5 определяют скорость р-ции. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 5745.

Н. Мотовилова

63318. Плотность поперечных связей в полибутадие-не. Хауленд, Нисонов, Дэннале, Чеймберс (Crosslink density in polybutadiene. Howland L. H., Nisonoff A., Dannels L. E., Chambers V. S.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 115—128 (англ.; рез. франц., нем.)

При эмульсионной полимеризации бутадиена число поперечных связей, рассчитанное из осмотич. данных и числа концевых групп, образовавшихся при передаче цепи (трет-алкил-*n*-додецилмеркаптаны, меченные  $\text{S}^{35}$  или диизопропилксантогендисульфид, меченный  $\text{C}^{14}$ ) линейно уменьшается с понижением т-ры полимеризации в интервале от  $+50$  до  $-18^\circ$ . С увеличением среднечисленного мол. веса число поперечных связей возрастает тем быстрее, чем выше т-ра полимеризации. При малой дозировке инициатора тип инициатора не влияет на число поперечных связей; при большой дозировке свыше 10% полимера не содержат группы передатчиков цепи. *n*-Додецилмеркаптан и диизопропилксантогендисульфид, кроме передачи цепи, присоединяются к двойным связям молекул полимера, поэтому для правильного определения числа поперечных связей необходимо применять трет-алкилмеркаптаны.

И. Тугорский

63319. Изменение электрического сопротивления некоторых высокополимеров при изотермической полимеризации. Окуорд, Уорфилд, Петри (Change in electrical resistivity of some high polymers during isothermal polymerization. Aukward J. A., Warfield R. W., Petree M. C.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 199—205 (англ.; рез. франц., нем.)

Описана методика измерения скорости полимеризации при получении эпоксидной, полиэфирной смол и полистирола, основанная на изменении электрич. сопротивления в процессе полимеризации. Результаты, полученные этим методом, согласуются с данными ИК-спектроскопии (исчезновение полосы поглощения при  $10,92 \mu$ , соответствующей эпоксидному циклу, в процессе полимеризации).

И. Тугорский

63320. Проблема желатинизации для реакций трехмерной поликонденсации. Тан Ао-цин, Цзян Юань-шэн (The problem of gelations of three dimensional polycondensation reactions. Tang Auchen, Kiang Yuan-sun), Кэсюэ цзилу, Sci. Rec., 1958, 2, № 3, 110—115 (англ.)

Точка желатинизации для различных типов р-ций находится решением систем дифференциальных уравнений кинетики р-ций.

Л. Файман

63321. Исследование кинетики полимеризации кремневой кислоты в щелочных растворах. Гринберг (Polymerization of silicic acid in alkaline solutions. A kinetics study. Greenberg S. A.), J. Polymer. Sci., 1958, 27, № 115, 523—527 (англ.; рез. франц., нем.)

Рефрактометрически измеряли скорость полимеризации метасиликата Na в присутствии  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}$  при





## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- А**
- Абакумова А. С. 61773  
Аблярамов З. А. 62625  
Абрам А. 62608  
Абрамов В. С. 61028  
Абрамова М. А. 62500  
Або Т. 61246 П  
Ава 61580, 61582, 61583, 61591  
Авдеева Т. И. 60438  
Аврутин М. Л. 61780  
Агафонов А. В. 62226, 62269  
Агафопова В. Ф. 62542  
Агадзе Р. И. 61586  
Адамович Л. П. 60592  
Алдума 61852  
Анан К. 62333 П  
Акимов Л. Н. 61158  
Акиннива 62834  
Александров В. В. 60313  
Александров Н. А. 62560  
Александров С. Н. 62284  
Алексеев Н. Ф. 60571  
Алексеев С. А. 62284  
Алексеев Б. В. 61942  
Алиев А. А. 60518  
Алиев С. М. 62236  
Алмазов А. М. 60534  
Алферова Л. В. 60857  
Альман К. З. 63204  
Амбарцумян Ц. Л. 60470  
Ананян Г. Т. 60545  
Анацкая А. 62689  
Андо 62536  
Андреева Н. С. 59983  
Андреева О. С. 61411  
Андрянов К. А. 61021  
Авосова Н. В. 60297  
Антокольская М. Я. 62832  
Ануфриева Е. В. 60079  
Аони С. 61514 П  
Арани 62796  
Арани М. 61870 П  
Арбузов В. А. 61031  
Арефьев К. М. 60237  
Аримату Х. 61638 П  
Ароян А. А. 60925  
Асаока 60771  
Асатурян А. Ш. 61237  
Асланова М. С. 61727  
Атана Ц. 61914 П
- Атанасов П. 62030  
Афанасьева А. И. 60262  
Ацуги Н. 61629 П
- Б**
- Баба 61576  
Баба 62538  
Бабаев В. Д. 62752  
Бабанов Б. М. 60794  
Бабешкин А. М. 60086  
Бабян Е. П. 62173  
Багаряцкий Ю. А. 59960  
Багдасарьян Х. С. 63305  
Базлов Б. 62673  
Баканов С. П. 60082 Д  
Баландин А. А. 60244, 60253, 60261  
Балашова Н. А. 60336  
Балганова А. Д. 63132  
Балян С. А. 60309  
Бан М. 61866 РП  
Баранов В. И. 60086, 60110  
Баранов С. А. 59828  
Баранова А. И. 60149  
Барановский Н. 62674  
Бардин И. П. 60167  
Бардышев И. И. 62379, 62380  
Баринова А. Н. 60873  
Бартош П. 62043  
Баталов А. П. 60095  
Батракова Т. А. 60733  
Батын Дашжамц 60263  
Бах Н. А. 60282  
Бацанов С. С. 59934  
Башилова Н. И. 60577  
Башкатов Т. В. 62933  
Башкиров А. Н. 61838  
Бедов Ю. А. 60723  
Безрученко Н. З. 62053  
Бейдарович Н. В. 61694  
Бейнарт И. И. 62395  
Бектуров Е. А. 60205 Д  
Белобородов В. В. 62414  
Белов Н. В. 59948  
Белова И. М. 60544  
Белостоцкий Н. Б. 62636  
Белосуева А. Г. 60588  
Белуха П. Г. 61689  
Бельцов В. М. 63197  
Белиев Н. Н. 60190  
Белый К. И. 61751
- Бендерский В. А. 59839  
Бергман К. Г. 61239 Д  
Беркутова И. Д. 61411  
Берлин Ю. А. 60977  
Бернштейн В. А. 61500  
Верукштис Г. К. 61309  
Беседин В. В. 60506  
Бесков С. Д. 59811, 60601, 60654, 61178  
Биккулов А. З. 62246  
Бланшей Ф. Б. 63236  
Близнаков Г. М. 60052  
Блинов В. А. 61731  
Блох Г. А. 62997  
Блум И. Л. 62159  
Блюменфельд Л. А. 59839  
Бляхман А. А. 60671  
Боброва В. Н. 60391  
Бобровник Д. Н. 60477  
Бобрышев Н. К. 62161  
Бобыкин Б. В. 59827  
Бовин Г. П. 61772  
Богданова А. В. 62171  
Богданова Л. П. 60256  
Богомолов К. С. 60197, 60298  
Богомолов С. Г. 59881  
Боговленский А. Ф. 60359  
Бойчинов А. 62577  
Бойчун А. В. 62625  
Болдырев В. В. 60240  
Болдырев Л. В. 61676  
Бонгард С. А. 62118  
Бондаревская Е. А. 60741 Д  
Бондаренко И. И. 59829, 59830  
Боресков Г. К. 60245  
Борисевич Н. А. 60750  
Борисенко Л. Ф. 60464  
Борнеман И. Д. 60580  
Бородава Л. А. 62744  
Бородин Э. С. 60271  
Бородина О. О. 61551  
Бочарникова А. В. 61115  
Бояджиева Р. 62240  
Бразаускас В. В. 63210  
Бродская В. Х. 62194  
Бродский А. И. 60361  
Брон В. А. 61652  
Броновицкая В. П. 61048 Д
- Бугайов А. Л. 60542  
Будников П. П. 61645  
Бузланова М. М. 60710  
Бурганский Л. И. 61759  
Буренков Н. А. 62502  
Бурмистров С. И. 60881  
Бусев А. И. 60606  
Бухман С. П. 61585  
Бучельникова Н. С. 59854  
Быстров С. П. 60636
- В**
- Вада 60576  
Вада 61423  
Вада 63217  
Вайнберг А. 62671, 62694, 62695  
Валетдинов Р. К. 61030  
Валькова Н. К. 62436  
Варданян А. Г. 60952  
Варнакова Л. П. 61113  
Вартанян А. Т. 60040  
Вартанян С. А. 60950  
Васильев Д. 62595  
Васильева И. А. 60133  
Васильева Н. И. 62248  
Ватанабе 60821  
Ватанабе 62428  
Ватанабе 63310  
Ватаран С. 61255 П  
Ваулин Е. П. 60083 Д  
Вашков В. И. 62017  
Вдовиченко В. Т. 61831  
Ведерников А. П. 60359  
Ведяшкин П. 62719  
Вейнберг К. Л. 61716  
Величко Ф. К. 61013  
Вембер Т. М. 60274  
Вендрих М. С. 60126  
Верещагин Л. Ф. 60069  
Вигдорович В. Н. 60173  
Викторова Е. А. 60262  
Вилутис Н. И. 60182  
Винк М. В. 61598  
Виноградов С. Л. 60253  
Виноградова В. С. 61031  
Виноградова Л. В. 61721  
Винцель Г. 61590  
Виттиг Г. 60838  
Вишнепольская Ф. А. 62413  
Власова Т. И. 62520
- Водатурский Г. А. 62611  
Водошнянов Г. В. 61688  
Вознесенская Н. В. 62248  
Волкова А. И. 60873  
Волкова Л. 60341  
Воловинская В. 62747  
Волошин И. И. 62442  
Волынский Е. А. 61688  
Вольвовская Е. А. 62426  
Волькенштейн М. В. 60079  
Воробьев А. 62715  
Воробьев В. Д. 60859  
Воронко А. И. 62487, 61019, 61020  
Воронович Н. И. 62988, 62989  
Воронцов Е. С. 60078, 61614  
Вотинов М. П. 62982, 62983, 63004  
Вотлохин Б. З. 61272  
Высоцкий З. З. 60374  
Высочанский А. С. 60018
- Г**
- Гаврилин И. М. 62250  
Гаврилов Н. И. 61158  
Гаврилова М. 62776 К  
Газенегер Е. 62687  
Гайдишони Н. И. 61551  
Галенко Н. П. 61831  
Ганиченко Л. Г. 60257  
Гао Хун 60364  
Гаприндашвили В. Н. 61586  
Гар К. А. 62025  
Гарбар М. И. 62798  
Гаюн К. Г. 60547  
Геллер З. И. 62243  
Герасименко А. А. 62500  
Герасимов Я. И. 60115, 60133  
Германов А. Н. 61733  
Герш С. Я. 61236 К  
Гершенович А. И. 62463  
Гершман Р. Б. 60152  
Герштейн С. С. 59840  
Гетманский П. В. 62152  
Гецилавиц-Стеванович М. 61649  
Гинабург К. Е. 60633

# Авторский указатель

Гинсбург Я. Е. 62166  
Гинстлинг А. М. 61648  
Гитцевич Г. А. 61814  
Главатских Б. 62720  
Глазков Ю. В. 60077  
Гневушев М. А. 60473  
Гоголева Т. Я. 62155  
Голик А. З. 60324  
Головин П. В. 62500  
Головкина М. Т. 62436  
Голубовић В. 60557  
Голубцов Р. Б. 60172  
Гольденберг С. А. 60229  
Гольдин М. Л. 61766  
Гольдман Э. И. 61446 Д  
Гольдфарб Я. Л. 61143  
Гомон Г. О. 60473  
Гончаров М. 59786  
Горбачева И. Н. 61113  
Горбачева Н. А. 60600  
Горбунов М. А. 60154  
Горгишвили Д. А. 60619  
Гордадзе Г. С. 59883  
Гординский Б. Ю. 60798  
Гордов А. Н. 60781  
Гордон С. А. 60239  
Горин Ю. А. 60256, 60843,  
60857  
Горобец Р. А. 62736  
Горохова В. Н. 60498  
Гороховатский Я. В.  
60246  
Гороховская П. В. 60599  
Горошко В. Д. 61185  
Горшкова А. М. 62141  
Горшкова З. И. 62730  
Горштейн Г. И. 60193  
Горюнова Н. А. 60057 Д  
Гото 60612  
Гото 60660  
Гото 62796  
Грагеров И. П. 60104  
Гранат С. С. 63107  
Гребенщикова В. И.  
60391  
Гринберг А. А. 60439 К  
Гринфельд Д. Г. 62541  
Грицан Д. Н. 61566  
Громаков С. Д. 60162  
Громова В. Г. 60032  
Гроснауманис К. Р.  
62373  
Гросс Е. Ф. 60028  
Грошев Л. В. 59833  
Груздева Н. А. 62206  
Грум-Гржимайло Н. В.  
60032  
Грязнов А. А. 62780 Д  
Грязнова З. В. 60257  
Губарев А. 62609  
Губергриц М. Я. 62194  
Гудинов С. Ф. 61322  
Гуляев Б. Н. 61337  
Гуляницкий В. А. 63149  
Гурвич И. А. 60903  
Гурвич А. А. 59802  
Гурович Е. И. 61313  
Гурьев С. Д. 60651  
Гусев В. В. 60514  
Гусева Р. И. 62291  
Гусева С. С. 62990  
Гу Шань-ян 62526

## Д

Давиденко Н. К. 60321  
Давыдова В. П. 61019  
Давыдова И. Р. 60244,  
60264  
Данган М. Г. 60872  
Дасоян М. А. 61560  
Даушева М. 60341  
Двинянина М. П. 60571  
Двужильная Н. М. 62158  
Девяткин Б. А. 61187  
Дегтярев Ф. 62667  
Дедусенко Л. С. 60868  
Дезидерьева И. П. 60351  
Дейзенрот И. В. 61841  
Делић Д. 61649  
Демидов А. М. 59833  
Ден Гын 60025  
Дербенцев Ю. И. 60253  
Деревницкая В. А. 63091  
Джамалов М. Д. 62552  
Джапаридзе Е. С. 60619  
Дзё 62160  
Дибров В. Е. 60471  
Диденко В. Е. 62210 К  
Дин Дэ-шан 62372  
Дмитриев П. И. 62916  
Дмитриев П. П. 60258  
Доброборская Ц. И. 60599  
Добросердова Е. П. 60298  
Дойченко Г. П. 63135  
Долгов Б. Н. 61019,  
61020  
Домбровский А. В. 59876  
Дорогочинский А. З.  
60252, 62293  
Дорофеев Г. Н. 61057  
Драховская М. 62490  
Дробоглав Е. С. 62570  
Дриацкая З. В. 62281  
Дрозд В. П. 61784  
Дроздов Б. В. 60343  
Дронов С. Ф. 62491  
Дуденков А. 61383  
Дудкин М. С. 62396  
Дукельский В. М. 59852  
Дунаев П. Т. 61386  
Дуничева В. А. 61655  
Дыклов В. 62747  
Дыкман И. М. 60026

## Е

Егоров Ю. П. 60906  
Езерская Н. А. 60666  
Елизарова Н. П. 60308  
Емельянова В. М. 60257  
Емельянова И. З. 60733  
Еременко В. Я. 60320  
Ермаков Н. П. 60491,  
60494, 60495  
Ермолаев А. С. 60240  
Ерусалимчик И. Г.  
60346  
Есаян Г. Т. 60952  
Есин О. А. 60078  
Есипова Н. Г. 59983  
Ефимов Е. А. 60346

## Ж

Жаворонкина В. К. 61303  
Жамагорцян В. Н. 60950

Жарков В. Н. 60297,  
60298  
Жарова Е. Н. 62614  
Жбанков Р. Г. 63023  
Жданов Г. С. 59947  
Жданов Ю. А. 61057  
Жданова А. В. 61337  
Жеребцов Н. А. 62523,  
62524  
Живоглазова Л. Е. 61057  
Жиглинский А. Г. 60105  
Жижина Р. Г. 62497  
Жирнов Н. И. 59835  
Жиринов А. К. 62238  
Жуков О. К. 60181  
Жукова Н. Н. 62207  
Журавлева Е. И. 62541,  
62545  
Журавский Г. И. 62543

## З

Заборенко К. Б. 60086,  
60110  
Заботин П. И. 61585  
Забродин Н. И. 61282  
Загаецкая А. Ф. 60632  
Загореос 62271  
Задунянский В. Я. 61270,  
61288  
Зайдель А. Н. 60105  
Зак Б. З. 62495  
Закржевская А. В.  
60371 Д  
Заманов В. 61351  
Зарубин Л. С. 62151  
Затуловский С. М. 62250  
Захариков Н. А. 61717  
Захаров И. А. 61701  
Захарова М. А. 60524  
Захарченя Б. П. 60028  
Заяс Ю. 62752  
Заяц А. И. 61597  
Звездкина Л. И. 61838  
Звягинцева Е. Н. 60225  
Зеленин Н. И. 62182  
Зельвинский Я. Д. 60096  
Земанек И. 62043  
Зенович В. И. 61752  
Зимина К. И. 62290  
Златева И. 62240  
Злочевская К. М. 61645  
Зобов Е. Е. 60702  
Золотов Н. П. 62752  
Зубчик В. Д. 61813  
Зыков Д. Д. 61220

## И

Ивакура 60948  
Иванов А. К. 62256  
Иванов В. С. 60843,  
60857  
Иванов Ч. П. 61942  
Иванова М. А. 61306  
Иванова Н. Ф. 62730  
Иванов-Эмин Б. Н. 60414  
Ивата 60644  
Ивата 62658  
Ивата И. 61810 П  
Ивкин И. В. 60557  
Игараси Т. 61808 П  
Ида 62160  
Ида Ф. 61866 П

Идате 63213  
Идзуми 61825  
Идзуми 61147  
Измайлов Н. А. 60313  
Изох Э. П. 60478  
Израилевич Е. А. 59890,  
61044  
Иида 62537  
Ииока 61340  
Ики 62138  
Икэда 60660  
Икэда 63207  
Илющенко В. М. 61585  
Иман 62237  
Иман 63221  
Имаока М. 61729  
Имото 61852  
Имото 62796  
Инаба 62796  
Индикиян М. Г. 61047 Д  
Инихов Г. 62668  
Иноуэ 60848  
Иноуэ 61066  
Иноуэ 62943  
Иноуэ 62955, 62956  
Иноуэ К. 60809 П  
Иноуэ М. 60809 П  
Иноуэ Я. 60610  
Иноя 61191  
Иорданский А. Н. 62118  
Иоффе В. П. 60651  
Ипатьев В. В. 61305 —  
61307  
Исагулянц В. И. 62229  
Исагулянц Г. В. 60253  
Иси Г. 61626 П  
Исибаси М. 60610, 60655  
Исигуро 60339  
Исигуро 60992  
Исин 61329  
Исин 61599  
Исин М. 63045 П  
Исин Э. 61703 П  
Исикава 62750  
Исикава 62796  
Исихара 60587  
Исицука К. 61527 П  
Исицука Х. 61249 П,  
61250 П  
Исмаилов А. Г. 61345  
Исобе 61320  
Исобе 61320  
Исобе Т. 61512 П  
Испирян Г. П. 63233  
Исэки М. 61703 П  
Итиносэ 62209  
Ито 60725  
Ито 63037  
Ито Т. 61488 П  
Ихельзон С. М. 63059

## Й

Йовчев А. 62575, 62576  
Йода Х. 61732  
Йокаяма 60509  
Йокаяма 61197  
Йомода С. 61921 П  
Йосида 60609  
Йосида 60997  
Йосида 61599  
Йосида 62522  
Йосида 62537

Йосида 63018  
Йосида Д. 61252 И  
Йосидзава 61403  
Йосидзава С. 61622 И  
Йосикава Д. 62991  
Йосино 63056  
Йосинока 63278

## К

Кавагучи 62934  
Каваи 61204  
Каваи 61317  
Каваи 63298  
Каваками 61493  
Кавамити К. 61874 И  
Кавамура 61479  
Кавано 61468  
Кавасаки 62796  
Каваса А. 61513 П  
Кавата 62433  
Каган Ю. В. 61838  
Каганер М. Г. 60150  
Кадек В. М. 60354,  
60355  
Кадзиура 63262  
Кадомцев И. Ф. 63014  
Казарян К. Н. 60931,  
60932  
Кайнарский И. С. 61607  
Какита 60612  
Какихана 60613  
Каковский И. А. 60132,  
62470  
Калабухов Н. П. 59989  
Калиначенко В. Р. 59890  
Калугин П. И. 62340  
Калужный В. А. 60495  
Камай Г. 59936, 60671,  
61029  
Камбурова Е. 62776 К  
Каменецкая Д. С. 60183  
Каминский В. С. 62151  
Канап Ю. 61472  
Канамару 62796  
Канатова Р. Ф. 60936  
Канахара 62251  
Канкаян А. Г. 60811,  
60932, 60937  
Кантор Л. А. 63130  
Кан Хак Мин 61833  
Канэко 60785  
Канеко М. 60785  
Капкова Е. И. 60276  
Каплан Е. П. 60906  
Капустин А. П. 63030  
Карапетянц М. Х.  
60114  
Каргин В. А. 60292,  
63294  
Каретников Ю. П. 61182  
Карклиньш Р. Я. 62546  
Карнаух М. С. 60130  
Карпачева С. М. 60140  
Карпов Т. П. 60826  
Карташов А. К. 62497  
Картев А. А. 62221  
Касай Б. 62473  
Касаткина Л. А. 60240  
Касахара 62955  
Касима Х. 63164 П,  
63165 П  
Касуган С. 61508 П



# Авторский указатель

- Катаев А. И. 62378  
Катаев Г. В. 61711  
Като 60613  
Като 62536  
Като Р. 61872 II  
Като С. 61703 II  
Като Э. 61673  
Кауфман А. А. 62174  
Кафаров В. В. 60794  
Кац М. Л. 60017  
Квитченко И. П. 61720  
Кенис Ф. Л. 60456  
Керимбеков А. В. 60759  
Кигути 60999  
Кидо 60821  
Кихара Т. 62970 II  
Киккава 62945  
Кимото 62407  
Кимото С. 61530 II  
Кимпё 62767  
Кимура 60177  
Кимура И. 60807 II  
Киперман С. Л. 60244, 60264  
Кипс Р. 62263  
Киргетова В. И. 62426  
Кириллов Е. А. 60299  
Кириллов Н. И. 62111  
Кириова Е. Н. 60052  
Кирова К. А. 62777 К  
Кирьянов А. К. 60776  
Киселев А. 62609  
Кисимото 60310  
Кисимото 62377  
Кислях В. И. 62192  
Кита 61757  
Кита Х. 61255 II  
Китабалис 62763  
Китаева С. Х. 63109  
Китайгородский И. И. 61731  
Китанава С. 61911 II  
Китамура 60992  
Китамура 62796  
Китано 61037  
Китао 63218  
Китахара 62536  
Кицис С. В. 61759  
Клабуновский Е. И. 60260  
Класен В. И. 62147  
Клейнер Е. М. 61113  
Клементьев В. А. 61496  
Клемин Н. Г. 63211  
Клигер Г. А. 61838, 61856  
Клусис В. В. 63210  
Клячко В. А. 61375  
Книга М. В. 60783  
Книжников В. А. 61368  
Кобаяси 60656  
Кобаяси 60777  
Кобаяси 61330  
Кобаяси 61423  
Кобаяси 61827  
Кобаяси Х. 61704 II  
Кобаяси Х. 61893 II, 61927 II  
Ковалевский А. Ф. 62521  
Коваленко Н. И. 59939  
Коваленко П. Н. 60606  
Кога О. 61455  
Коган В. В. 61841  
Коган З. С. 60871  
Кода 61776  
Кодаира 59967  
Кодама 62796  
Кодама Х. 61911 II  
Кодама Ц. 61911 II  
Кодзима 61152  
Кодзима 62772  
Кожевников А. В. 62184  
Коженикова О. П. 62206  
Козин Н. И. 62440  
Козко А. И. 62154  
Козлов В. Н. 62375, 62376  
Козлова Ю. С. 63091  
Козловский Л. В. 61655  
Козловский М. Т. 61585  
Козырев П. Г. 60047  
Коядзэми М. 59864  
Кокубу 61317  
Колесников Д. Г. 60804  
Колесников Н. А. 60804  
Колмак Л. М. 60478  
Колмановский И. И. 61486 К  
Колокольников В. С. 61769  
Комата 63214  
Комори С. 61888 II  
Конами 62796  
Кондо И. 61628 II  
Кондо Р. 61806 II  
Кондратьев Г. М. 59807, 60781  
Конев Ф. А. 60804  
Конис 63218  
Кончар-Буршевич С. 61233 К  
Копанцев М. М. 63067  
Коптева З. Ф. 60527  
Коржинский А. Ф. 60497  
Корнеев Ю. К. 62249  
Корнилов Б. П. 62254  
Корнилов И. И. 60164, 60178, 60180  
Коробков В. И. 60110  
Королев В. В. 63109  
Королькова А. В. 60623  
Коршунов И. А. 60095, 60097  
Корёнага 61155  
Корякин В. И. 62374  
Косеки К. 62977 II  
Косима 62026  
Косима С. 63046 II  
Косова Л. В. 61445 Д  
Коссин Б. И. 60943  
Кост А. Н. 60977  
Костин Н. М. 61198  
Костова М. 63003  
Костюков Н. М. 62993  
Костюнина В. Г. 62744  
Котельников С. В. 62158  
Кохара 63089  
Кочман Э. Д. 60350  
Кощин Н. И. 60154  
Краль-Оскина Г. А. 62468  
Красавченко М. И. 62219  
Красносельский М. В. 61676  
Крашенинников С. А. 61484  
Крейн С. Э. 62273  
Крестовников А. Н. 60126, 60173  
Креч Э. И. 61499  
Кржеминский С. А. 61803  
Кринков М. 60568  
Крупаткин И. Л. 60203  
Крылова В. 62747  
Крылова З. Л. 60245  
Крылова М. И. 61421, 61422, 61426  
Кубота М. 61514 II  
Кувата 62929  
Кузвинский Е. В. 62982, 62983, 63004  
Кудо 63029  
Кудрявцев Б. В. 60066, 60306, 60308, 60309  
Кудряшев Л. И. 61186, 61187  
Кузнецов Е. В. 61030  
Кузнецова Е. Т. 60669  
Кузнецова З. П. 62984  
Кузнецова Л. Н. 60674  
Кузнецова Н. Г. 62047  
Кузовков А. Д. 61114 — 61116  
Кузьмина Ю. Л. 60837  
Кузьминов В. Д. 59829  
Кук Г. 62725  
Кукунян С. П. 63233  
Кулак А. И. 60677 Д  
Култыгина Е. М. 62741  
Кумада 61012  
Кумата 61018  
Куницкий Л. С. 61771  
Куллетская Н. В. 59876  
Кулчинский П. Д. 62422  
Курабалис 60841, 60842  
Куранова И. П. 61158  
Курата 63277  
Курита 63286  
Куров А. И. 62644  
Куроки 63218  
Курчатова М. С. 61505  
Куршакова Р. Д. 60133  
Кусаба И. 61558 II  
Кусама 60609  
Кусов А. В. 62984, 62988, 62989  
Кухаренко А. А. 60050, 60458  
Кухтин В. А. 61029  
Кудаева Л. С. 59829, 59830  
Кучеров Е. 62051  
Кязимов А. 61351  
Лаврухина А. К. 60099  
Лазаров Д. 60367  
Лазько Е. М. 60493  
Лапцевич И. Ф. 60750  
Лапшин П. В. 61756  
Ласков Ю. М. 61277  
Лебедев А. Л. 60481  
Лебедев Н. Н. 60818  
Леванович А. К. 61775  
Левит М. С. 62426  
Левкоес И. И. 60304, 62117  
Левченко Д. Н. 62269  
Левченко Т. Ф. 60547  
Левшин В. Л. 60014  
Лейбман И. С. 61382  
Лейбуш А. Г. 62253, 62254  
Лейзеров И. М. 62189  
Лено А. М. 60356  
Лешинь Л. К. 60354, 60355  
Лернер Ш. Ш. 62752  
Летина З. И. 60906  
Лещинский М. Ю. 61781  
Лившиц В. Я. 62387  
Ли Ен Эп 61435  
Лийв Э. Х. 62181  
Лидев И. С. 60438  
Лим Вар Пхен 61435  
Лин И 60228  
Лин Шан-ан 60228  
Ли Ок Се 60360  
Липатов Ю. С. 63294  
Липштейн Р. А. 62273  
Литвиненко Л. М. 60833  
Лифшиц Э. В. 60304  
Ли Чжэнь-су 61090  
Ловачев Л. Н. 62440  
Ломунов А. 62689  
Лордкипанидзе Н. А. 62601  
Лосев И. П. 62798  
Лу Жэнь-жун 61098  
Лукашев Л. 60801  
Лукьянов В. В. 62615  
Лукьянов И. А. 61798  
Луценко В. Н. 59833  
Лигин В. И. 60756, 60757  
Любошиц И. Л. 62144  
Лю Чжу-цзинь 61098  
Ляликов Ю. С. 60702  
Лян Шу-цзюнь 60652  
Лясенкова Е. Ф. 62543  
Ляшенко В. И. 60037  
М  
Май Сян-чжэнь 60652  
Макавэ Т. 61263 II, 61264 II  
Макарова В. П. 60857  
Макарова Л. И. 61021  
Макарьин А. 62721  
Маки Ц. 61892 II  
Макино 60339  
Макисуми 61147  
Макига И. 61926 II  
Макото 61018  
Максимова Н. А. 62497  
Максимова О. С. 61719  
Малиновский В. А. 62150  
Малкиман Е. И. 63233  
Малкин Я. З. 61585  
Малтабар В. М. 62574  
Мальшев И. И. 60465  
Мальшкис К. Н. 63108  
Мальцев М. В. 59986, 60173  
Мальцев П. М. 62523, 62524, 62548  
Мамедалиев Г. М. 62236  
Мамедов К. П. 60759  
Манделькерн Л. 63291  
Маринкович С. 60626  
Маркова Н. В. 60666  
Мархинин Е. К. 60479  
Марьянская Л. 62719  
Маслеников М. С. 62193  
Масленикова Н. В. 60297  
Маслов В. А. 62572  
Маслова О. И. 62269  
Массажетов П. С. 61114  
Масун 60711  
Матвеев С. Ф. 61198  
Матида К. 61512 II  
Матсуо 60994—60996  
Матусак Н. И. 62155  
Мацонашвили Б. Н. 60058 Д  
Мацоян С. Г. 60949, 60950  
Мацуда 62823  
Мацуда И. 61872 II  
Мацуда Х. 61874 II  
Мацумура 60992  
Мацумэ 62796  
Мацунага 61826  
Мацуо С. 61704 II  
Мацусак 62757  
Мацусита 62772  
Мацусита Х. 62985  
Мацухара Ф. 61475 II  
Мачина К. А. 60856, 60858  
Маэда 61197  
Маэдава 62522  
Маэсима К. 61748 II  
Медведовский В. И. 60282  
Медикова М. В. 61652  
Межечкин Р. 59887  
Мелентьева И. С. 62533  
Мельникова Н. П. 60252, 62293  
Мельцер Л. З. 61210  
Менковский М. А. 60239  
Мень А. Н. 59991  
Меркулова В. 62747  
Меркулова Н. С. 60336  
Месропян А. И. 60531  
Месропян Э. Г. 60872  
Мзареулишвили М. В. 60550 Д  
Мзареулишвили Н. В. 61586  
Мигита 63029  
Мидзани 61479  
Мидзуно 62767  
Мидзуно С. 61558 II  
Мидзусима 60787  
Мидзута 62637  
Мидзутани 62750  
Миеки С. 61512 II

- Мики 60854  
Миллионова М. И. 59983  
Минамото Х. 60811 П  
Минас А. И. 61778  
Минина Р. А. 60628  
Минкевич В. И. 61796  
Миц Р. С. 60180  
Миньков Д. В. 61721  
Минобе И. 62985  
Минамацу 62823  
Минамура Ю. 61483 П,  
61521 П  
Мирев Д. 62240  
Мирошников Е. А. 63249  
Мисина 62953  
Мисоноу 62929  
Митерев Г. А. 60544  
Митомн К. 62029  
Миура 62637  
Михайлов А. Н. 63235  
Михеев В. С. 60178  
Михелев А. А. 62777 К  
Михно А. К. 61268  
Мицун Н. 61513 Н  
Мицун Х. 61611  
Мицуки 61757  
Мишвиц Я. Д. 60356  
Мищенко К. П. 60783  
Мищенко Х. Д. 59830  
Миябе 62433  
Миядзак 62796  
Миясака 62537  
Мията 60576  
Миджоян А. Л. 60925  
Мовсумзаде М. М. 60868,  
62464  
Моисеенко Д. А. 62567  
Молчадский М. Г. 61382  
Мори 62604  
Морита 61091  
Морита Я. 63175 П  
Мория 61599  
Морозова Ю. Г. 63136  
Морыганов П. В. 63211  
Мосиавили Г. И. 62562  
Мостипаненко Г. А.  
62744  
Мосяков Г. В. 62175  
Мотохиро Т. 62735  
Мохов Р. М. 62266  
Мочарнюк Р. Ф. 60324  
Мугуев Г. Д. 62158  
Мукай 61567  
Мукайяма 60238  
Мукояма 60840  
Мумано 61492  
Мураи С. 61522 П  
Мураками 60177  
Мураки 62580  
Мурасе 60613  
Мурата И. 62404 П  
Мурахаси 62796  
Мурашова М. А. 62635  
Муротани 59967  
Муротани Х. 61519 П  
Мухин В. А. 61188  
Мухленов И. П. 61221  
Мхитарян Л. С.  
61323  
Моль П. К. 62141  
Мякина Н. В. 60692
- Н**  
Набиев М. Н. 61545  
Наган 61204  
Наган С. 61805 П  
Нагакубо 60948  
Нагамацу 60335  
Нагано К. 61488  
Нагасава Ф. 61922 П  
Нагата 61197  
Наговская Г. И. 60478  
Надарейшвили Г. Ф.  
61804  
Надеинский Б. П. 61833  
Назаренко М. Ф. 61647  
Назаренко Н. Д. 61687  
Назаров И. Н. 60903,  
60949, 60950  
Найки 61943  
Найто Ц. 61522 П  
Накагава К. 63015 П  
Накагутти 63274  
Накада 63299  
Накадзава Х. 61629 П  
Накадзима 61063  
Накадзима 61196  
Накадзима 63277  
Накадзима 63301  
Наки С. 61476 П  
Накамуда М. 62977 П  
Накамура 60787  
Накамура 61581  
Накамура 62763  
Накамура 63263  
Накамура К. 61986 П  
Накмура М. 61216  
Наканиси 61066  
Наканиси Н. 61470  
Накано 61328  
Накано 61423  
Накано Д. 61620 П,  
61621 П  
Накано Т. 61515 П  
Накао 63029  
Накао С. 61874 П  
Накахара И. 61872 П  
Накаяма 61298  
Накаяма 62823  
Нарбутт К. И. 60012  
Насанин Т. Н. 62644  
Натансон С. В. 60304  
Натрадзе А. Г. 61848  
Неволин Ф. В. 62468  
Негреев В. 61351  
Неделин К. Т. 62017  
Недобора А. Ф. 62601  
Неймарк И. Е. 60375  
Несмеянов А. Н. 60398,  
61013, 61043  
Нестеровская Е. А. 60299  
Никандров В. Я. 60155  
Никитин В. Д. 60488  
Никишин Г. И. 60859  
Никии 62923  
Николаев Б. А. 62781 Д  
Николаева А. Д. 60878  
Никонова Н. А. 62429  
Никунин 63285  
Ниюмия 61559  
Ниси 62529  
Нисида 63209  
Нисимура 60177  
Нисимура С. 61888 П
- Нисюка 60339  
Новик К. М. 59827  
Новикова Г. В. 61855  
Новикова К. Е. 61848  
Новицкая И. И. 62441,  
62443, 62444  
Новоселов В. Ф. 61238 Д  
Новоселова Л. В. 62544  
Ногут Х. 61873 П  
Нодаки 60586  
Нодаки 61410  
Нодаки 62796  
Номото 60310  
Номура 62237  
Номура 62953  
Нонака 61154  
Носек М. В. 61585  
Носова Г. И. 59960  
Носэ 62537  
Нохара 63300  
Нуриев М. 61351  
Нутов Л. О. 62574
- О**  
Обата 62750  
Обтеперанская С. И.  
60710  
Овада 61423  
Оварэ 61844  
Огава К. 61626 П  
Огата 62929  
Огура 61066  
Ода 61552  
Ода 61821  
Одабашян Г. В. 61023  
Одинцов П. Н. 62393—  
62395  
Озимов Б. В. 62436  
Ойва С. 63164 П, 63165 П  
Окавара 60848  
Окавара 61012  
Окада 61423  
Окадзима 63038  
Оками Я. 61629 П  
Окамото 63089  
Окано 61151—61154  
Оката Т. 61622 П  
Окубо 62522  
Окумура 60994—60996  
Окумура 61123  
Омельченко С. И. 59881  
Омори 60503  
Оно 62522  
Оно М. 61520 П  
Оно Т. 63167 П  
Онота М. 61530 П  
Опитц Г. 61834  
Орехова М. В. 62468  
Орлов А. Н. 59991  
Орлова Н. А. 61838  
Осава Т. 63046 П  
Осадчая Н. П. 62752  
Осанага К. 61242 П  
Осима 62796  
Осипов Л. А. 61773  
Островский В. М. 62625  
Осэ С. 61986 П  
Ота 61853  
Отиан 61653, 61702 П  
Охаси 61944  
Охаси 62796  
Охата 61349
- Оцуки 61417  
Оцуки 61589  
Оше Е. К. 60788
- П**  
Павлов А. А. 61372  
Павлов Д. 60367  
Павлов Н. В. 60481  
Павлова С. Н. 62281  
Павлович Н. В. 60064,  
62252  
Павлушенко И. С. 61198  
Пажитнов В. Н. 62269  
Паздников П. А. 61495  
Палатченко Н. 61697  
Панфилова Л. И. 61779  
Панченко Г. М. 60073,  
60257, 62235  
Пань Инь-чжун 61770  
Пасешник А. А. 62018  
Паушкин Я. М. 62238  
Паэгле А. К. 62542  
Пелевин В. С. 60229  
Пелехов В. И. 59833  
Переалова Э. Г. 61043  
Переудов Г. В. 59890  
Перельман Ф. М. 60161  
Перепелица А. Л. 62178  
Перепелица В. Н. 62134  
Перова А. П. 62980  
Пестушко Н. Н. 62980  
Петров А. А. 60907  
Петров А. Д. 60859,  
60906, 61023  
Петров Г. С. 62798  
Петров Н. 63003  
Петровиц Н. 61649  
Петухов В. С. 61188  
Печев К. 62565  
Пикнат-Ордынский Г. А.  
62147  
Пилипенко М. С. 61684  
Писаренко В. Ф. 60035  
Пиульская В. 62430  
Пичугина Н. 62687  
Плаксин И. Н. 62145  
Платонова Т. Ф. 61114  
Платэ А. Ф. 62283  
Плиев Т. Н. 59869  
Плит В. А. 60881  
Плотникова Г. И. 62171  
Плущевская Н. Н. 62752  
Поддубная Н. А. 61157  
Поддубная С. Н. 62116  
Позин М. Е. 61221, 61441  
Покровская И. Е. 60262  
Полборский Л. Е. 61785  
Полевой Р. М. 59828  
Полежаева Н. А. 61031  
Поляков П. В. 62427  
Полянский Н. Н. 62115  
Померанцев К. Л. 60943  
Пономарев В. 62605  
Пономаренко В. А. 61023  
Попель А. А. 60637  
Попов А. 62575, 62576  
Попов Е. И. 60253  
Попов Н. И. 60282  
Попова Е. Н. 62993  
Попова Н. Н. 60590,  
60674  
Поповский В. В. 60245
- Порошина М. С. 61412  
Портная Б. С. 62117  
Пресображенский Н. А.  
61113  
Пригожина Э. С. 60807  
Прилико И. Т. 62119  
Пронин В. А. 62194  
Проскурина С. А. 61859  
Протодьяконов О. И.  
62518  
Протопопов А. Н. 60809  
Прохорова Л. И. 60809  
Пташинский И. А. 62201  
Птицына О. А. 60809  
Пугачевич П. П. 60703  
Пузанов П. 60678  
Путанов Ф. 62394  
Пушкарёва З. В. 59881  
Пшеничная В. П. 61859  
Пон Шао-и 60684  
Пятунин И. К. 62173
- Р**  
Раввина Х. А. 62752  
Радучев С. Л. 62775 К  
Разговорова Т. В. 60979  
Разоренова И. Ф. 60287  
Разумов Н. В. 60582  
Разумова В. Л. 61047  
Раковский В. Е. 62442  
Рамбаева А. М. 61034  
Ранков Г. 62575, 62576  
Ратнер А. Л. 61580  
Ратнер И. М. 60292  
Ратнер Т. В. 60857  
Рафалькес И. С. 62257,  
62258  
Рафиков Ч. Ф. 63241  
Редькина Е. В. 60878  
Резаев Н. И. 59887  
Резникова Н. И. 60694  
Реукина Т. Н. 60123  
Рейхардт Г. Ф. 60370  
Рейхшахрит Л. С. 60363  
Ремезов Н. П. 60390 К  
Ренне В. Т. 62274  
Репин А. С. 62374  
Реутов О. А. 60825,  
60826  
Решетников Н. А. 60102  
Ро 61333  
Робинвич Е. Я. 62239  
Роговин З. А. 63091  
Рогожников В. И. 60843  
Родионов Ю. Ф. 59839  
Родштейн П. М. 62148  
Рожанский А. И. 61717  
Рожков И. В. 62264,  
62285  
Рожкова З. И. 63254  
Розен А. М. 60101  
Розенбаум Р. Б. 61188  
Розенберг А. Я. 63022  
Розенберг Н. А. 63088  
Розенфельд И. Л. 60788  
Розенфельд Л. М. 60131  
Ройтер В. А. 61815  
Ройтер И. М. 62777 К  
Романова Е. М. 60473  
Ростовский Е. Н. 60873
- Рубаник М. 60247  
Рубин Е. А.  
Рублева В. А.  
Руднев М. И.  
Руднева К. И.  
Рудой В. А.  
Рутанов П. А.  
Русанов А. А.  
Русин Н. М.  
61422  
Русс А. А.  
Русько Ю. А.  
Рутман М. А.  
Рыбанов Л. А.  
Рыбанов Л. А.  
61648, 61649  
Рыбанов Л. А.  
Рыбанов Н. А.  
Рыбанов Н. А.
- Сава 61844  
Савараги  
Савельев А.  
Савицкий  
Савостьянов  
60553  
Сага 61407  
Садян 6150  
Садков Ф. Ф.  
Садовой И.  
Савонова  
Сайто 608  
Сайто 625  
Сайто 629  
Сайто 633  
Сайто С.  
Санагути  
Санагути  
Санаи А.  
Санаи М.  
Санамото  
Санакура  
Санаата 61  
Сакурада  
Сакураи  
Сакураи  
Сакурама  
Самойлов  
Самохвал  
Самсонов  
Самсонов  
Сано Х.  
Сарниш  
Сасани  
Сасани  
Сатаке И.  
Сато 625  
Сато В.  
Сато К.  
61250  
Сато К.  
Сато С.  
Сато Т.  
Сафода  
Сафодов  
Сакон М.  
Самми  
Свердло



- Рубанин М. Я. 60246, 60247  
Рубин Е. А. 61959  
Рублева В. В. 60206 Д  
Руднев М. П. 61676  
Руднева К. Г. 60261  
Рудой В. З. 60853  
Рудинов П. Г. 62048  
Русанов А. К. 60662  
Русин Н. М. 61421, 61422  
Русс А. А. 61655  
Русско Ю. О. 60522  
Рутман М. Ш. 61721  
Рыбанов В. А. 62231  
Рыбанов Л. 61351  
Рыбников В. А. 61683, 61648, 61688  
Рыжкова М. Н. 62019  
Рябова Н. Д. 60258  
Рябенченко В. В. 61273
- С**  
Сава 61844  
Савараги 60770  
Савельев А. И. 63253  
Савицкий И. В. 61429  
Савостьянова М. В. 60553  
Сага 61407  
Садан 61567  
Садов Ф. И. 63215  
Садовой И. Е. 62498  
Савонова Н. А. 62025  
Сайто 60854  
Сайто 62598  
Сайто 62935  
Сайто 63301  
Сайто С. 61626 П  
Сайто С. 61929 П  
Санагути 60739  
Санагути Т. 61516 П  
Санаи А. 61530 П  
Санаи М. 61483 П  
Санамото 60948  
Санакура 62750  
Саката 61844  
Сакурада 63019  
Сакураи 61123  
Сакураи 61847  
Сакуяма 62796  
Самойлов О. П. 61785  
Самохвалов Л. А. 62400  
Самсонов М. М. 62614  
Самсонова Т. И. 63275  
Сано Х. 61921 П  
Саришвили И. Г. 61831  
Сасаки 61559  
Сасани К. 61482 П  
Сатане Н. 61729  
Сато 62956  
Сато В. 63046 П  
Сато К. 61249 П, 61250 П  
Сато К. 61521 П  
Сато С. 61809 П  
Сато Т. 61611  
Сатода 60994—60997  
Сафонова Е. П. 62017  
Салон М. Г. 60338  
Свамп Г. 62271  
Свердлов З. М. 60796
- Свешников Г. Б. 60510  
Свешников Н. Н. 60304  
Се Ань-хуэй 60259  
Севастьянова М. 62540  
Селиванов В. В. 60230  
Селицкий Ю. А. 60090  
Семененко Д. К. 62195  
Семенов С. С. 62128  
Сергеев А. Г. 62427  
Сергеева В. Н. 62373  
Сергиенко В. Я. 61585  
Сергиенко С. Р. 60723, 62219  
Сибата 60655  
Сибирская В. В. 61307  
Сибукава 63274  
Сибуйа М. 61474 П  
Сигида Н. П. 60190  
Сигмацу 60655  
Сигмацу С. 61929 П  
Сигано 61350  
Сидоров А. П. 61322  
Сидлантьева Н. И. 60193  
Силин П. М. 62488  
Силина Е. И. 62470  
Симадавичус Л. Э. 60207 Д  
Симаков Ю. П. 60133  
Симо 60068  
Симович Д. 61233 К  
Симода Т. 63008  
Синайский Г. М. 60857  
Син Ци-и 61118  
Синюкова Н. А. 60005  
Сиори 62641  
Сиран 62923  
Сирасава С. 61872 П  
Сирасаки Т. 59967, 61519 П  
Сирюк А. Г. 62290  
Ситара С. 61356  
Скворцов А. В. 59787  
Скорняков М. М. 61724  
Скребилова Л. М. 60637  
Скрынник И. В. 62401  
Славянский А. К. 62378  
Сладков А. И. 62221  
Сладкова Т. А. 60261  
Слизковская О. А. 60654  
Слиникова И. Б. 60375  
Слугина З. П. 62248  
Смелянский И. С. 60507  
Смиренкин Г. Н. 59830  
Смирнов Л. Г. 63215  
Смирнов М. С. 62286  
Смирнова Е. К. 61305  
Смирнова И. С. 60012  
Смоленский Б. И. 62376  
Смолина Т. А. 60826  
Собуэ 63262  
Соколов А. Г. 62380  
Соколов Б. А. 61023  
Соколов Д. А. 62196  
Соколов И. Ю. 60795  
Соколовский А. Л. 62635  
Соколовский Д. В. 62442  
Солдаткин А. И. 62158  
Соловьев А. В. 60532  
Соловьев М. 62610  
Соловьев С. М. 60090  
Соломонов Е. Ф. 61684
- Солос Н. Г. 63066  
Сомма 60515  
Сонгина О. А. 60676 К  
Сопов Н. П. 60907  
Спасокуцкий Н. С. 62117  
Спасскова А. И. 60896  
Спицын Викт. И. 60242  
Спрысков А. А. 60837  
Стабников В. Н. 59798, 62533  
Станкова С. М. 60671  
Старик И. Е. 60439 К  
Старшов И. М. 59936  
Степаненко М. А. 62155  
Степанов Б. И. 63023  
Степанов И. А. 60005  
Степко И. И. 60037  
Стерлин Б. Я. 61551, 62446  
Столяров Н. И. 61816  
Столярова Е. И. 60342  
Страхов В. 62694, 62695  
Струков И. Т. 61141  
Стручков Л. И. 62601  
Сугимото Н. 61929 П  
Сугиура М. 61703 П  
Судзуки 60739  
Судзуки 61653, 61702 П  
Судзуки 62237  
Судзуки 62796  
Судзуки Т. 61868 П  
Судзуки Т. 62473  
Судилова Е. М. 60672  
Судо 62763  
Сукомел А. С. 61188  
Сулженко Л. Л. 62983, 63004  
Сумимото С. 62330 П  
Сунахара 60770  
Сурмели Д. Д. 62301 Д  
Сурна Я. А. 62402 Д  
Суро Г. 61868 П  
Сухановский С. И. 62401  
Сухарева Н. Д. 62017  
Суйма Х. 63045  
Сытник А. А. 61484  
Сытник З. П. 60304  
Сэки 60509  
Сэки Н. 61521 П  
Сэкина Х. 62473  
Сэки М. 61805 П  
Сэноо 61299  
Сюдзуй 62536
- Т**  
Тадзика И. 61921 П  
Тагава 63001  
Тагеева Н. В. 60537  
Тагути 60587  
Тагути 60739  
Тагути Д. 62976 П  
Такабатаке 62796  
Такаги Э. 61922 П  
Такамаи Х. 61242 П  
Такатори 60954  
Танахаси 62757  
Такахата Р. 61240 П  
Такаяма 63039  
Такэба С. 61868 П  
Такэмото 61063  
Такэхиса Ц. 63016 П
- Талалаева О. Д. 60669  
Талдыкина К. С. 60466  
Тамдазак 61324  
Тамразян Г. П. 60516  
Тамура 62641  
Тамура 63221  
Танака 60836  
Танака Ю. 61868 П  
Тандетницкая М. Я. 60629  
Танигава Э. 62735  
Танигути К. 61870 П  
Танимидзу 61825  
Танский В. В. 61752  
Тан Сюэ-юань 60684  
Тарасенко Н. Ю. 61404  
Тарасов Д. А. 62158  
Тарасова В. Н. 61182  
Тарасова Р. Н. 63252  
Тарат Э. Я. 61221, 61441  
Тахара Х. 61490 П  
Тацуока К. 63046 П  
Твердовский И. П. 60243  
Теренин А. Н. 59920  
Терентьев А. П. 59876, 60710  
Терентьева О. Ф. 62543  
Терешенкова В. К. 60843  
Теснер П. А. 62257, 62258  
Тетерина М. П. 60723  
Тибата 60999  
Тиличев М. Д. 62282  
Тило Е. 61643  
Тимрот Д. Л. 60064  
Титова В. М. 60050  
Тихомиров В. И. 60896  
Тихомиров В. И. 61304  
Тихомиров М. Н. 61575  
Тихомирова М. М. 60537  
Тихонов А. С. 60623, 60669  
Тищенко О. А. 61830  
Ткаченко Т. Г. 62118  
Ткачук В. Ф. 62573  
Тоба Ю. 62217 П  
Тодес О. М. 61185  
Токарев Л. И. 62634  
Токугава К. 62978 П  
Токунага 62926  
Толмачев В. Н. 60436  
Толстая Т. П. 60938  
Толстихин О. Н. 60546  
Томаш Н. В. 59891  
Томашевич В. К. 62548  
Томашов Н. Д. 61309  
Томидзава 61653  
Томинага Ф. 62973 П  
Томита 59922  
Томихиса К. 62985  
Томонари 61828  
Топчиева К. В. 61834  
Тосака К. 61922 П  
Тояй 60576  
Триннер В. Д. 61787  
Тришин Ф. И. 62611  
Трубин М. И. 61443  
Тугаринов А. И. 60460  
Тулин С. Н. 61203  
Тулчевский М. Г. 62751  
Туницкая В. Ф. 60014
- Тупицын В. 62709  
Тупицын Г. И. 61323  
Тупицын И. Ф. 60243  
Турицына Н. Ф. 62117  
Туркин Б. П. 61282  
Туровский Г. Я. 61815  
Тутунциф П. 60678  
Тыкачинский И. Д. 61711  
Тэдзука 61853  
Тэдзука 62536  
Тэран 61417  
Тэран 62959  
Тэрахата Т. 61255 П  
Тасима Т. 61874 П  
Тютюнинов В. Н. 62441, 62443, 62444  
Тютюнинов Ю. Б. 62158
- У**  
Уота Х. 61926 П  
Уразовский С. С. 59891  
Урахата 63207  
Ускова Е. Т. 60384  
Усманов Х. У. 63178  
Утакава Т. 61470  
Утияма Ю. 61483 П  
Удзуми И. 61930 П  
Ушаков С. Н. 63026  
Уэда 61325  
Уэда Т. 61508 П  
Уэдайра 63209  
Уэки 61423  
Уэки 62960  
Уэяма 61181  
У Ян-цей 60825
- Ф**  
Фабричный В. П. 61143  
Файзуллин Ф. Ф. 60348—60351  
Файнберг С. Ю. 60671  
Файнгольд С. И. 62194  
Фан-Юнг А. Ф. 62656  
Фарберов М. И. 60856, 60858  
Фархадов А. 61351  
Февре Л. 59816  
Федоров А. А. 62509  
Феофилов Е. Е. 62183  
Ферьянчик Ф. А. 60665  
Финалов Я. А. 60160  
Филимонов В. Н. 59920  
Филинов В. 62724  
Филиппова Н. А. 60672  
Фиников В. Г. 60242  
Финкель И. 63242  
Флауменбаум Б. Л. 62656  
Фотев С. П. 63126  
Францевич-Заблудовская Т. Ф. 61597  
Франчук И. Ф. 60361  
Фрейдлин Л. Х. 60261  
Фрейдлина Р. Х. 61013  
Френкель С. Я. 63275  
Фридланд А. А. 63238  
Фридман В. Г. 61817  
Фридман В. М. 61841, 63235  
Фридман И. Д. 60590, 60591, 60674  
Фролов А. Ф. 61855

Фрумер Л. А. 61602  
Фрухт И. А. 61434  
Фуданвара 60508  
Фудани 62796  
Фудани К. 61619 П—  
61621 П  
Фудани С. 61341  
Фуданики А. 61739 П  
Фуданмото 61504  
Фудано 63298  
Фуданока 60711  
Фудансави С. 61702 П  
Фукагава 61151—61153  
Фукуда 60997  
Фукуда 61832  
Фукуи 60994—60996  
Фукуи 61037  
Фурукава 61026  
Фуруми Т. 62532  
Фуруя Н. 60034  
Фусидо О. 61591  
Фусидэки 60854  
Фен Чжэнь 62526

Х

Хабэ Л. 62609  
Ханабуса 61330  
Ханган 62035  
Хара 61844, 62796  
Харада 60576  
Харада Ю. 61888 П  
Харламова О. А. 62635  
Хасимото К. 62975 П  
Хасимото К. 61026  
Хасэ 60771  
Хасэгава 60503  
Хата И. 63045 П  
Хаттори 62657  
Хаттори С. 61893 П  
Хаякава Э. 63175 П  
Хаси 60948  
Хвашевская Я. С. 60750  
Хвостенко В. И. 59852  
Хидзукури 63285  
Хино 60664  
Хирокава 60612  
Хисамацу К. 61356  
Хлопин В. Г. 60439 П  
Хлопин Н. Я. 60370  
Хлудцев А. Е. 62832  
Хлызов А. Н. 62374  
Холопова З. И. 62856  
Холявенко К. М. 60247  
Хонда С. 61619 П—  
61621 П  
Хондэ 60611  
Хори С. 64471

А

Abbott J. A. 62787 П  
Abdel-Fattah J. G. 63111  
Abdel—Wehnab S. M.  
60682  
Abel E. W. 60860  
Abraham N. A. 61069  
Acharya R. V. 60974  
Achaya K. T. 62420  
Achón M. A. 63316  
Acker L. 62631  
Ackermann F. 61950 П

Хоригути 61423  
Хорин Т. 61748 П  
Хорино 63298  
Хорнуги 60836  
Хорнуги 61423  
Хосака Й. 61906 П  
Хосино 60956  
Хосино 61329  
Хосино 61829  
Хосино 63001  
Хуа Бао-дин 61297  
Хуан Мин-лун 60933  
Хуан Цин-юнь 62796  
Худояров И. А. 60540  
Худякова Т. А. 60582  
Ху Сю-жэнь 60364  
Ху Цин-юй 62372  
Ху Юань-цзи 62526  
Хэ Бин-линь 62849

Ц

Цаний В. Д. 60356  
Цветкова В. И. 60221  
Целинова Л. 62052  
Цзян Сюн-ту 60364  
Цзян Шен-цзе 60684  
Цзоу Ли-чан 60640  
Циглер В. Д. 61689  
Цитович Н. Г. 62563  
Цуда 63034  
Цудзи 63221  
Цудзимуро Т. 61244 П  
Цукамото М. 61868 П  
Цукерман С. В. 60833  
Цукерник С. В. 62856  
Цукуда 62224  
Цурута 62796  
Цутия И. 61472  
Цуцуми 62230  
Цуяма 63038  
Цыб П. П. 60337, 60338  
Цысковский В. К. 62451  
Цый Си-синь 62274  
Цянь Жэнь-юань 60198,  
63272  
Цянь Лун-жуй 62849

Ч

Чайко Ю. 60105  
Чайкова В. Д. 62142  
Чаньшева Х. 62051  
Чельцов В. С. 62118  
Череп И. И. 62561  
Черкасов А. С. 60274  
Черкасов Н. А. 61767  
Черкашин М. И. 60890  
Черкинский Ю. С. 62832  
Черневская Э. Г. 60005

Черненко А. И. 60473  
Чернецова В. И. 62025  
Чернов Н. В. 63253  
Чернова И. И. 61113  
Чернова Т. С. 60178  
Черногоренко В. Б.  
60160  
Черножуков Н. И. 62246  
Чернованник А. Я.  
62626  
Черных З. В. 62984  
Чернышева К. Б. 62182  
Черняева О. И. 62380  
Черняк Д. А. 62174  
Чечулин В. А. 61613  
Чешко Р. С. 60833  
Чжан Дин-чао 60663  
Чжан Си-линь 63245  
Чжан Цзин-сян 61118  
Чжан Цзоу-сюнь 60364  
Чжан Янь-дин 60259  
Чжоу Вэй-шань 60933  
Чжоу Си-жуй 60939  
Чжоу Шао-минь 60362  
Чжун Туи-шэн 60933  
Чжу Сю-чан 62813  
Чибисов К. В. 60291,  
60292  
Чирков Н. М. 60221  
Чистов Н. М. 61602  
Чистяков Ю. Д. 59986  
Чопоров Я. П. 61830  
Чудаков М. И. 62401  
Чулюкова Т. А. 62993  
Чу Лян-чай 60640  
Чуршукоев Е. Д. 62285  
Чен Жун-ши 60198  
Чен Ци-жун 61963  
Чень Вэнь-хан 60757  
Чень Гуань-хуэй 63022  
Чень Гуан-юань 60187  
Чень Ин-у 60259  
Чень Тао-шэнь 62526  
Чень Цзун-цзюнь 60199  
Чень Ци-жун 61965  
Чень Шан-цзинь 61485

Ш

Шабунин Л. И. 60496  
Шалавина Е. Л. 60342  
Шалавина И. Ф. 61143  
Шалыгин В. А. 60095  
Шалы В. В. 60374  
Шандера К. 62490  
Шапер Р. П. 60557  
Шапошникова З. В. 62500  
Шаталов В. П. 62993

Шатенштейн А. И.  
59890, 60225, 61044  
Шафиев А. И. 60097  
Шафир В. Н. 62198  
Шахзадова И. А. 60252  
Шахнович И. Г. 61689  
Шеберстов В. И. 60301  
Шеметенко Б. П. 59830  
Шемиякин Ф. М. 60567,  
60573  
Шепелькова О. С. 62563  
Шербачева М. А. 62990  
Шестакова И. С. 63253  
Шестоперов С. В. 61779  
Шидловская В. П. 61210  
Ши Ли-лань 61098  
Ши Лян-хэ 63272  
Шимодаев Г. С. 62285  
Шимячек Я. 60830  
Шинкевич Н. Н. 62730  
Шипов А. Э. 60977  
Шипулин Ф. К. 60480  
Широков Б. Г. 63233  
Шихалиева Р. А. 62464  
Шипаков Н. В. 62192  
Шипкин Г. В. 59828  
Шкловский И. Ш. 62396  
Шкляринский Д. 61590  
Шкробот Э. П. 60578  
Шлау А. В. 62151  
Шлиппенко З. С. 62505  
Шляпникох И. Я. 60230  
Шмонина Л. И. 60846  
Шмуляковский Я. Э.  
62284  
Шнюков Е. Ф. 60055  
Шокин И. Н. 61484  
Шостаковский М. Ф.  
60846, 62171  
Шохов И. С. 61605  
Штаников Е. В. 60742  
Штокман Г. П. 61313  
Штурцер В. В. 63198  
Шубин Е. М. 62718  
Шуйкин Н. И. 60262,  
60263, 60890  
Шулькин Г. И. 63108  
Шулькова Э. С. 62752  
Шутер Л. М. 60798

Э

Эми 60576  
Эндо 60644  
Эноки К. 61870 П  
Эриньш П. П. 62373  
Этидзандани С. 62975 П

Ю

Юаса Т. 59816  
Югити 63310  
Югэ 61423  
Юдин Л. Г. 60977  
Юе Го-пуй 63017  
Юе Цзя-вэй 60885  
Юефович Н. А. 60099  
Юй Ши-чэн 63272  
Юлдашева Л. К. 60349  
Юрк Ю. Ю. 60055  
Юруги, 63286

Я

Яги 61202  
Яда Н. 62333 П  
Язикова Е. Г. 62933  
Якобсон Л. Г. 60571  
Яковлев В. Я. 62399  
Яковлев С. В. 61277  
Яковлева Т. В. 59901  
Якубов М. К. 62447  
Якубчик А. И. 60896  
Ямагиси 60664  
Ямагиси Ю. 61911 П  
Ямагути Т. 61543  
Ямада 60999  
Ямада 61340  
Ямада 61774  
Ямада 61836  
Ямада 62658  
Ямада 63032  
Ямада М. 61558 П  
Ямадзи 61349  
Ямамото 61342  
Ямамото 61580, 61582  
Ямамото 61955  
Ямамото 62255  
Ямамото А. 61490 П  
Ямасина Х. 62027  
Ямасита 62757  
Ямасита С. 62991  
Ямаути С. 61806 П  
Ямпольский М. З. 60949  
Янагава 61026  
Янагида 61066  
Янагия 60841, 60842  
Янченко А. Г. 62744  
Яременко Н. 62716  
Ярошевич А. Г. 62997  
Ясави М. 63046 П  
Яскович Б. В. 60530

Appleman D.  
Appleman M.  
Apps E. A. 6  
Aramu F. 605  
Arbiter N. 603  
Archer S. 61  
Arendale W.  
Armstrong T.  
Arnold H. 60  
Arnstein H. F.  
Arrigo J. T. C.  
Arumugam N.  
Asano S. 599  
Ashgar A. G.  
Ashikari N.  
Ashley K. G.  
Aspinall G. D.  
Assess P. A.  
Attack F. W.  
Atkin M. 60  
Atkinson H.  
Attig W. 621  
Audler L. 61  
Audouin A.  
Auerbach I.  
Augl J. 610  
Augood D. R.  
Aukward J.  
Aulin-Ardtm  
Aumicky Z.  
Auloo P. C.  
Autenrieth K.  
Averbach B.  
Awa N. 61  
61591  
Azuma K. 61

В

Babcock G.  
Babel E. 60  
Bachelder A.  
Bachlor F.  
Bachl R. 61  
Back E. 607  
Báádnou G.  
Badger W. L.  
Baere A. v.  
Bagnoli E.  
Bahr G. 599  
Balzer M. I.  
Baker J. C.  
Balashov V.  
Baldassini  
Baldwin D.  
Baldwin W.  
Ball D. H.  
Ballentine J.  
Baltac M. C.  
Baltzy R.  
Bami H. L.  
Bandel W.  
Banerjee B.  
Bapat M.  
Bapat M.  
60617, 60  
Barański K.  
Barber E. J.  
Barber H.  
Barbieri R.  
Barbu I.  
Barcelo J.  
Bardocz A.



Авторский указатель

- Appleman D. E. 60513  
Appleman M. 62589  
Apps B. A. 62961  
Aramu F. 60529  
Arbiter N. 60380  
Archer S. 61102  
Arendale W. F. 59906  
Armstrong T. F. 61369  
Arnold H. 60185  
Arnstein H. R. V. 61140  
Arrigo J. T. 60905  
Arumugam N. 61110  
Asano S. 59988  
Aghar A. G. 60648  
Ashikari N. 63314  
Ashley K. D. 61510 II  
Aspinal G. D. 61062  
Asself P. A. 62358 II  
Attack F. W. 59813 K  
Atkin M. 60596  
Atkinson H. J. 61398 II  
Attig W. 62188  
Audler L. 60866  
Audouin A. 61854  
Auerbach I. 63293  
Augl J. 61009  
Augood D. R. 60094  
Aukward J. A. 63319  
Aulin-Ardtman G. 59879  
Aunicky Z. 60716  
Avalos P. 60874  
Autenrieth H. 60196  
Averbach B. L. 59958  
Awa N. 61580, 61582, 61591  
Azuma K. 61852
- B**  
Babcock G. E. 62454  
Babel E. 60718  
Bachelder A. J. 62121 II  
Bachelor F. 61129  
Bachl H. 61260 II  
Back E. 60748  
Bădănoiu G. 63134  
Badger W. L. 61215  
Baere A. van den 62698  
Bagnoli E. 61227  
Bahr G. 59976  
Baizer M. M. 60879  
Baker J. C. 62618  
Balaahov V. 59949  
Baldassini L. 61269  
Baldwin D. E. 61080  
Baldwin W. H. 60707  
Ball D. H. 61054  
Ballentine J. B. 62873 II  
Baltac M. 62036  
Baltzy R. 61998 II  
Bami H. L. 60991  
Bandel W. 63092  
Banerjee B. 60408  
Bapat M. C. 60713  
Bapat M. G. 60584, 60617, 60658  
Barafski K. 62227  
Barber E. J. 63174 II  
Barber H. J. 60889  
Barbieri R. 60426, 60737  
Barbu I. 62164, 62165  
Barcelo J. R. 59899  
Bardocz A. 60569
- Baretta J. W. 62731  
Barkworth H. 62665  
Barlogeanu C. 61685  
Barnard D. 60851  
Barney A. L. 62870 II  
Barnhart U. S. 62866 II, 62867 II  
Baronetzky E. 61871 II  
Barr F. T. 62303  
Barr J. T. 61878 II  
Barrer R. M. 63280  
Barrie J. A. 63280  
Bartha L. 60087  
Barthel E. 61920 II  
Barthel K. 62439  
Bartholome C. 61366  
Bartlet J. C. 62424  
Barton C. J. 60186  
Barton D. H. R. 61074  
Bartusch W. 62852  
Basille D. 62683  
Basiński A. 60424  
Bastings L. 60561  
Basu S. 63283  
Basu U. P. 60980  
Bate G. L. 60449  
Bates D. R. 60451  
Battista J. 62682  
Bauburger W. 60489  
Bauer W. 61807 II  
Baumbach H. L. 60393  
Baumgärtel H. 60908  
Bavazzano G. 62277  
Bavley C. J. 61877 II  
Bax C. M. 59932  
Bayer O. 61899 II  
Bayer R. W. 60945  
Baymiller J. W. 62869 II  
Beasley Y. M. 60927  
Beattie D. M. 62704  
Beaugh J. B. 62292  
Beaulieu D. C. 63141  
Beaumont R. H. 60721, 63190  
Beck A. F. 60357  
Beck E. 62837  
Beck M. 60650  
Beckett A. H. 60565  
Beckley R. F. 62554  
Beckwith N. P. 62939  
Bedker M. 61392  
Beegle L. C. 62350 II  
Becker K. 63196  
Begemann F. 60540  
Begin L. E. 62072 II  
Beglinger U. 61149  
Beimler R. 63058  
Bejambes M. 62680  
Beke D. 60926, 61112  
Belcher R. 59803  
Bell F. 60923  
Bell J. B. 61865 II  
Bell R. P. 60850  
Bellman R. 61462  
Bellomonte G. 60972  
Bellstedt F. H. 62571  
Belluco U. 60426, 60737  
Bemporad G. 62296  
Benard M. 60893  
Benavides M. 62024  
Ben-Bassat A. H. I. 60416, 60417
- Benderly A. A. 62853  
Bendit E. G. 63185  
Benedetti-Pichler A. A. 60758  
Benedict W. S. 60444, 60445  
Bennett M. C. 62501  
Benninghoff H. 61603  
Bennion M. 62599  
Benoist C. 62406 II  
Benoiton L. 61137  
Benson H. E. 62268  
Beránek F. 60319  
Berg J. C. T. 62697  
Berg W. T. 60121  
Bergeon R. 60062  
Berggren A. 60560  
Berghoff W. 62389  
Bergman E. 61039  
Bergmann W. W. 62091  
Bergstrom E. V. 62304 II  
Bergwein K. 62084  
Berkowitz J. B. 60328  
Berkowitz K. 62130  
Berman A. 60123  
Bernard M. 59810  
Bernels K. 62176  
Berninger A. 62359 II  
Bernstein S. 62007 II  
Bernuchon J. 61433  
Berrini T. 61285  
Berry E. V. 61636 II  
Bersch H. W. 60934  
Bersworth F. C. 62881 II  
Berthold W. 60016  
Bervenmark H. 60566  
Beste M. D. 62105 II  
Bestul A. B. 60767  
Bettelheim F. A. 63288  
Beus A. A. 60463  
Beyer H. 60971  
Bhagwat W. V. 59942  
Bhattacharyya B. K. 60904  
Bhowmik J. N. 62137  
Biacoblocki B. 63055  
Blanchetti G. 61000  
Blanchi J. P. 63289  
Blanchini A. 60457  
Bica V. 61437  
Bickel D. K. 62797  
Bieber T. I. 60935  
Biederbick K. 62795  
Bieñ A. 60861  
Bienstock D. 62268  
Bier G. 63042 II  
Bierre M. A. 62476 II  
Biétry L. 60744  
Bilger X. 63258 II  
Billeter J. R. 61077  
Binger W. W. 61321  
Binkley S. B. 60989  
Birnbauer S. M. 61136  
Birther R. 62214 II  
Biswas S. G. 59981  
Bjerrum J. 60419  
Bjorklund C. 60405  
Bjorklund O. 60751  
Björnerstedt R. 60091  
Blaauw J. 62714  
Black A. P. 60549  
Black C. 60146
- Blackett E. G. 61975 II  
Blackman M. 59987  
Bladon P. 61089  
Bláha J. 62779 K  
Bláha K. 60814  
Blaine R. L. 60376  
Blake M. I. 60738  
Blakeley T. H. 62139  
Blanding F. H. 62302 II  
Blaser B. 61864 II, 61913 II  
Blatz L. J. 62326 II  
Bławacka M. 60251  
Blažek J. 61968  
Blet G. 60782  
Blet-Talbot D. 60782  
Blieck L. 61962  
Blinn R. C. 60657  
Bloch H. S. 62066 II, 62889 II  
Bloch J. M. 60630  
Blomquist S. M. 62729  
Blondeau G. 62082  
Blum J. M. 62225  
Bobeth W. 63036, 63189  
Bochinski J. 61502  
Bocchino H. G. 61537 II  
Bocklet M. F. 62642  
Bodansky D. 59821  
Bodendorf K. 60930  
Bodenheimer W. 60595  
Boedeker E. R. 62280  
Boeke F. J. 62816  
Boffardi G. 61428  
Bogaty H. 62107 II  
Bognár J. 60583  
Bohlmann F. 60876, 60909, 60918  
Böhm E. 61416  
Böhringer H. 63024  
Bolognesi G. 61319  
Bolt R. O. 62275  
Bonart R. 59952  
Bond D. 60551 II  
Bonnetain L. 60241  
Boorse H. A. 60123  
Boraks M. G. 62585 II  
Borchardt H. J. 60395  
Borghetti P. 61359 II  
Borniński J. 63055  
Borsa S. 62270  
Borud O. J. 62510  
Bose S. 60701  
Bothe H. 61979 II  
Botosan R. A. 61578  
Bottallo F. 62897 II  
Bottarelli G. 62270  
Bottke E. 62359 II  
Boucher R. M. G. 61190  
Bourgeat P. 63250  
Bournell J. C. 61444 K  
Bouron A. 61381  
Bousquet L. A. H. 62216 II  
Bouveng H. O. 61052  
Bovet D. 60959  
Bovy R. 62466  
Boyer R. F. 62862 II  
Boyer R. Q. 61245  
Boyle J. E. 60427  
Bradbury J. H. 63188  
Bradlow B. A. 61425
- Braid M. 61036, 61040, 61041  
Brandenburger H. 63201  
Brändle K. 60406  
Branin M. L. 62168  
Brasted R. C. 60428  
Bratož S. 59907  
Braude G. 60883  
Brauer E. 62109  
Brauer G. 59964  
Braun B. 61606  
Braun F. 63216, 62654  
Bray A. R. 60332, 63120  
Brazdžiūnas P. 60010  
Brazee E. F. B. 61534 II  
Brecht W. 63117  
Breene R. G., Jr 59885  
Breil H. 62860  
Bremer O. 61094  
Brenner G. 61075  
Brenner M. 61139, 61149, 61150  
Brenner N. 62094  
Bresciani L. 61577  
Breslau S. M. 62842  
Brewer A. K. 61257 II  
Breyer A. 60719  
Bril A. 60020  
Brill J. 60670  
Brill T. 61289 II  
Brink D. L. 62370  
Brinsmaid D. S. 61743 II  
Brissey R. M. 61177  
Britt K. W. 63127  
Britten E. F. 60410  
Broadbent F. E. 60528  
Broadbent L. 62020  
Broadwell T. C. 63025  
Brocart J. 62239  
Brockmann H. 59937, 61135, 62011 II  
Brockmann R. 63317  
Broddon V. H., Jr 61473 II  
Broich F. 61910 II, 62815  
Bronson S. O. 62323 II, 62324 II  
Brook A. G. 60222  
Brooke D. G. 60887  
Brooks F. W. 62332 II  
Broomhead F. 62187  
Broughten J. L. 62244  
Brown A. E. 62107 II  
Brown C. J. 60608  
Brown F. 60038  
Brown F. G. J. 61722  
Brown G. B. 61159  
Brown G. M. 60111  
Brown H. 61634 II, 61635 II  
Brown H. C. 61928 II  
Brown I. 60142, 60148  
Brown J. C. 63099  
Brown J. N. 63100  
Brown L. H. 62958  
Brown O. W. 60255  
Brown P. 63177 II  
Brown W. 62760  
Brown W. F. 63101  
Browne C. P. 59822  
Browne F. L. 62367  
Browne M. F. 60955

- Brownley F. I. 61364  
 Bru L. 59953, 59980  
 Bruce W. F. 61991 II  
 Brucker J. 61416  
 Bruce T. C. 60922  
 Brunisholz G. 60197, 60607  
 Brunn L. W. 62268  
 Bruno M. 60426, 60737  
 Brutcher F. V. 60964  
 Bruun H. H. 69794  
 Brux 61790  
 Bruylants A. 60220  
 Bruzelius E. 62653  
 Brzyski W. 62508  
 Buchanan G. L. 60899  
 Buchanan R. A. 62723  
 Buchdahl R. 63295  
 Büchner K. 61904 II  
 Buchoff L. S. 62806  
 Buckles R. E. 60897  
 Bucsan P. 60622  
 Buděšinský B. 60696, 60709  
 Bueche A. M. 63269  
 Buechner W. F. 59820  
 Buehler R. J. 60063, 60117  
 Buist J. M. 63005  
 Buljan M. 60536  
 Bundy F. P. 61818 II  
 Bungardt K. 60179  
 Bunnnett J. F. 60924, 62906 II  
 Buob K. H. 60357  
 Burckhalter J. H. 60979  
 Burešová B. 62519  
 Burger A. 61160  
 Burgess J. L. 61440  
 Burgmann J. O. 59824  
 Burkhil P. I. 61076  
 Burkholder W. J. 61487 II  
 Burn D. 61095  
 Burnell R. H. 60912  
 Burnham J. G. 62259  
 Burnside H. E. W. 62303  
 Burr J. G. 60283—60285  
 Burt P. E. 62020  
 Burtle J. G. 61511  
 Burtner R. R. 61992 II  
 Burton J. D. 60535  
 Busch H. 61038  
 Buselli A. J. 62861 II  
 Buswell A. M. 61393  
 Butenandt A. 60870  
 Butler J. P. 60089  
 Butler J. R. 60474  
 Butler K. 61161  
 Buu-Hoi N. P. 60983, 61042  
 Byham F. 62579
- C**  
 Caglioti V. 61646  
 Cahen R. 60129  
 Calais D. 60624  
 Caldwell J. R. 62892 II  
 Califano S. 59898  
 Caló A. 60972  
 Calsibet R. A. 62915  
 Calvert R. 60327  
 Calvert S. 61219  
 Camber B. 60679  
 Campbell C. H. 61851  
 Campbell E. L. 62639  
 Campbell I. 60092  
 Campbell T. W. 60993, 63312  
 Candee E. T. 61630 II  
 Cantrell T. L. 62347 II  
 Cardini C. 60972  
 Carignan C. J. 61464 II  
 Carlston E. F. 61914 II  
 Caron M. 61538 II  
 Carpenter D. E. 61531 II  
 Carpenter E. L. 60875  
 Carr L. E. 62279  
 Carroll J. G. 62275  
 Cass R. C. 60141  
 Castells J. 61086  
 Castor W. S. 62921  
 Caton D. C. 60755  
 Cavanagh B. 63006  
 Cavanagh W. R. 61359 II  
 Cavanaugh E. F. 63259 II  
 Cayrel R. 59841  
 Cazafura K. 61494  
 Čech F. 60490  
 Celmer W. D. 61134  
 Ceragioli G. 63079  
 Cercier R. 63156 K  
 Cerfontain H. 60266  
 Čermák J. 61024  
 Černá E. 62722  
 Cerutti G. 62438  
 Cesari A. 62624  
 Chábek K. 60802  
 Chabrier P. 60975  
 Chadeyron S. 62265  
 Chadwick D. H. 61851  
 Chakrovorty H. P. 63254  
 Challenger F. 59789  
 Chamberlain 62292  
 Chambers V. S. 63318  
 Chambers W. T. 62992  
 Chancel P. 63021  
 Chandrasekran C. 62503  
 Chaney A. L. 62317 II  
 Chang Ching-hsiang 61118  
 Chang Tsing-lien 60100  
 Chang Tsow-shien 60364  
 Chapman D. 59905  
 Chapman O. L. 60898  
 Chappel F. P. 60139  
 Charles R. G. 60412  
 Chary S. N. A. 62503  
 Chatt J. 60432  
 Chatterjee 60904  
 Chatterjee R. 60904  
 Chatterjee S. N. 60381  
 Chaye A. 61280  
 Chelbea D. 61658  
 Cheng K. L. 60621  
 Chen Chi-rung 61965  
 Cheng Chih-hsiang 60100  
 Chernick C. L. 60129  
 Chernyshov V. 60171  
 Chevenard P. 60743  
 Chiang Y. 60935  
 Chiang Hsiung-tu 60364  
 Chidester G. H. 63079  
 Chierego B. 60763  
 Chiriță A. 63237  
 Chisholm M. J. 62417  
 Chou Si-shui 60939  
 Chow Lue-Yung 60212  
 Chow Wei-zan 60933  
 Christensen A. U. 60125  
 Christil D. R. 60721  
 Chrzyszczewski J. 60558  
 Chubb T. A. 59875  
 Chudomel L. 62779 K  
 Chun A. H. C. 62090  
 Chung Tung-shun 60993  
 Ciavatta L. 60226  
 Ciborowski J. 61235 K  
 Cier H. E. 62313 II  
 Ciferri A. 62270  
 Ciferri R. 62050  
 Cihalik J. 60559  
 Cimerman C. 60602  
 Clontea N. 61658  
 Claassen A. 60561  
 Claassen H. H. 59894  
 Claridge E. L. 61262 II  
 Clark D. J. 63062  
 Clark J. R. 60879  
 Clark R. L. 61003  
 Clarke J. T. 62062 II  
 Clausen M. 62556  
 Clements G. R. 61957  
 Close J. W. 62919  
 Cloutier J. A. R. 60092  
 Clunie J. C. 60373  
 Cobbs W. H., Jr 62801  
 Cocchi M. 60053  
 Coch F. J. A., 60646  
 Cockburn F. W. 60824  
 Cocking E. C. 60103  
 Codolini L. 63129  
 Coffey L. W. 61535 II  
 Cogan E. 63106  
 Cohen A. 60661  
 Cohen M. 60357  
 Cohnen W. 60910  
 Coldren C. L. 61180  
 Cole A. R. H. 59918  
 Coleman C. M. 60704  
 Coleman R. G. 60513  
 Colleter J. C. 60425, 60437  
 Collins E. 63307  
 Colman B. W. 62793 II  
 Colonge J. 60951  
 Colorado I. R. 61431  
 Colson A. F. 60799  
 Colwell R. E. 60766  
 Combe A. 62265  
 Comings E. W. 61228  
 Compaan K. 60000  
 Compte P. 63231  
 Conley B. E. 62092  
 Conn W. K. 61905 II  
 Conner R. M. 60924  
 Connick R. E. 59928  
 Conradi J. J. 61179  
 Conway H. S. 60691  
 Cook F. E. 61354  
 Cookston J. W. 61535 II  
 Cooper A. 61213  
 Cooper D. W. 62854  
 Coover H. W. 62874 II, 62891 II  
 Coppens R. 60486  
 Coretti K. 62748  
 Cornelissen J. 62295  
 Cornelius J. A. 60327  
 Cornely B. 63125  
 Cornforth J. W. 61089  
 Corno E. 62234  
 Cornu C. E. 62907 II  
 Corral R. A. 61128, 61127  
 Cortes N. V. 62568  
 Cosijn A. H. M. 60635  
 Costa R. L. 60191  
 Costello C. P. 61205  
 Costescu D. 63297  
 Cottin M. 60102  
 Cottle D. L. 62362 II  
 Cotton F. A. 59900  
 Cotton J. B. 61302  
 Courbot J. 61433  
 Courtney J. L. 61078  
 Couture L. 60153  
 Covington A. K. 61453  
 Covington E. J. 59959  
 Cowie J. M. G. 59913  
 Coye R. D. 61430  
 Crabbe R. 61624 II  
 Cragg H. J. 62062 II  
 Craggs J. D. 59853  
 Craig F. A. 63151  
 Craig W. E. 62067 II  
 Craige A. H. 61987 II  
 Crawford D. B. 62787 II  
 Crawford R. J. 60831  
 Qretin A. 62857  
 Crick F. H. C. 59951  
 Cristoloveanu 61380  
 Crocker G. H. 63138  
 Cron M. J. 61133  
 Cross L. E. 60033  
 Crossmon G. C. 61438  
 Crowder J. A. 61999 II  
 Crowell J. H. 62268  
 Crowley H. L. 61536 II  
 Crozier A. 62222  
 Cunningham B. B. 61467  
 Cuomo S. 61725  
 Curl R. F., Jr 60067  
 Curry D. R. 60753  
 Curtin D. Y. 60831  
 Cushing I. B. 62512 II  
 Čuta F. 60319  
 Cuthbertson J. W. 61609  
 Cuvigny T. 60864  
 Cyprian K. 61267  
 Cywinski T. 62660  
 Czerepko K. 60714  
 Czerny M. 59898  
 Czerwinska H. 60861, 61845
- D**  
 Dabney M. J. 61275  
 Dadape V. V. 61497  
 Daeniken H. U. 60886  
 Dainton F. S. 63306  
 Dalbke R. G. 61389  
 Dale J. 59848  
 Dalton J. P. 61425  
 Daniels M. 59993  
 Damon E. B. 60168  
 Danis A. L. 61432  
 Dannals L. E. 63318  
 Darden E. T. 62814  
 Dart F. E. 60038  
 Dasey J. R. 60373  
 Dasgupta S. 62419  
 Das Gupta S. K. 62231  
 Daskatow P. C. 62652  
 Dässler C. G. 61080  
 Daubent R. 63223  
 Dauber C. A. 62153  
 Daussonne K. 60640  
 Davenport F. E. 63170 II  
 Davey W. 60915  
 David I. A. 61084  
 Davidson D. 60838  
 Davidson M. W. 62811  
 Davies H. A. 62845  
 Davis H. S. 60875  
 Davis O. L. 61909 II  
 Dawe A. S. 62933  
 Dawson W. R. 62933  
 De C. P. 62957  
 Deadman L. L. F. 62480 II  
 Dean R. S. 61640 II  
 Debus E. 63228 II  
 Decker A. 61544  
 Deckers J. 60232  
 Dědek M. 62703  
 Dedert W. G. 63100  
 Dees A. C. 62335 II, 62861  
 Deets M. L. 60897  
 De Groote M. 62861 II, 62885 II  
 Dehm H. C. 61084  
 Delatte M. F. 60564  
 Delic D. 61723  
 Delmonte J. 62831  
 Delsa A. 61544  
 Delyannis A. 61627 II  
 De Martis F. 60965  
 Demesse M. J. 61334  
 Demeter J. B. 61373  
 DeNavarre M. G. 62097  
 De Nora O. 61616 II  
 Depireux J. 60280  
 Desal D. M. 59933  
 Desalbres L. 62065 II  
 Deskin W. A. 60843  
 Desnoyers J. E. 60112  
 Deters J. F. 62321 II  
 Dethier M. 61366  
 Detroux L. 62040  
 Dettke K. 60930  
 Dettling H. 62917  
 Dettner H. W. 61570  
 Deutloff E. 62214 II  
 Devin C. 60184, 60415  
 De Vries T. 60368  
 Dewald W. 60396  
 Dewar R. A. 60792  
 Dey B. B. 60407, 61110  
 Dhatt M. S. 60991  
 Dhingra D. R. 62110  
 Diamond J. 61991 II  
 Dick I. 71437  
 Dickens P. G. 60080  
 Dickerson R. E. 59994  
 Dickey J. B. 62874 II  
 Diemair W. 62631  
 Dierkes G. 63212  
 Dietlen O. 63161 II



Авторский указатель

- Dietrich P. 60731, 60778  
Dillinger M. 60363  
Dimroth K. 60940  
Dinamore R. P. 62979  
Dithmar K. 63228 II  
Dittman A. L. 62863 II  
Dixon F. M. 62507  
Djerassi C. 61087, 61131  
Doan F. J. 62666  
Dobovisek B. 61494  
Dobosy O. K. 61941  
Dobratz E. H. 61881 II  
Doerffel K. 61363  
Doerr E. L. 62075 II  
Dognon A. 60386  
Doidge F. V. 61336  
Dollinski Z. 60728  
Dollfus A. 60447  
Doll-Steinberg A. 61207  
Domagk G. 61974 II  
Domarinski W. 60169  
Domenicali C. A. 60042  
Donahue J. F. 63154  
Donaldson A. 60914  
Donaruma L. G. 61894 II  
Donnelly J. 62995  
Donnet J. B. 60387  
Donohue J. 59970  
Doornkaat F. 62586 II  
Dorland R. M. 63078  
Dorlet C. 61960  
Doostal F. 61259 II  
Doughty S. L. 61630 II  
Douglas A. E. 59868  
Dousek F. P. 60369  
Dowd L. E. 62370  
Downs W. L. 61430  
Doyle W. P. 60007  
Drábek B. 61365  
Drábek J. 61027  
Drägerwerk 61447, 61448  
Draper A. L. 60379  
Draper J. E. 59818  
Drefahl G. 61014  
Dreher M. 61607  
Drehs B. 62527  
Drehs W. P. 62305 II  
Dreyfuss R. G. 61714  
Drow J. T. 62810  
Druey J. 60886  
Dubois N. 61442  
Dubravkova L. 61103  
Dudzik Z. 61971 K  
Duelli B. 59825  
Dufraisse C. 61507 II  
Du Fresnoe R. S. 61696  
Dugl Z. 61344  
Duhamel J. W. 62306 II  
Duinea N. D. 62203  
Duke F. R. 60333  
Duncanson L. A. 60432  
Dunn J. R. 60269, 62999  
Dunning J. W. 61247 II  
Dunningham A. C. 62197  
Dunstone E. A. 60703  
Duparque A. 62127  
Dupuis J. 60598  
Dupuis T. 60598  
Durand M. H. 60911  
D'urso R. 62664  
Dutron R. 61799  
Dutt N. K. 60433
- Dutta P. C. 60900  
Duuren B. L. 62769  
Duval C. 59804  
Duval C. A. 62332 II  
Duval P. 62927  
Duval X. 60241
- E**  
Earland C. 63203  
Eastman R. H. 59877  
Eastwood T. A. 60089  
Eaves P. H. 62411  
Ebata M. 61156  
Eberhardt W. H. 60409  
Eccles S. F. 59821  
Eckardt W. 62106 II  
Eckert E. R. G. 61201  
Eckert J. S. 61222  
Eckert W. 62969 II  
Eckstein Z. 61005  
Edhborg A. 62391  
Edmondson P. R. 59911  
Egerton G. S. 60275  
Eggers H. 61135  
Eggert J. 60300  
Elchhorn K. 61741 II  
Eickhof C. 61209  
Eijnsbergen J. F. H. 62946  
Eisenbraun E. J. 61131  
Ekedah J. C. 61690  
Elbek B. 59831  
Ellassen R. 61384  
Elliel E. L. 60136  
Ellion G. B. 62000 II  
Ellepseu Q. 63030  
Eller-Pandraud H. 59979  
Ellliott K. M. 62307 II  
Ellis B. 59903  
Ellis B. 61092, 61095  
Ellis J. 61722  
Ellis S. R. M. 61224  
Elperu B. 61001  
Els H. 61134  
Elslager E. F. 60984, 60985, 62001 II  
Elworthy P. H. 60786  
Emde H. 61983 II  
Emerson W. 59908  
Emerton H. 63155 K  
Emi K. 60576  
Emmons A. H. 61400 II  
Empson F. M. 61413  
Enders E. 62069 II  
Endo Y. 60644  
Endres H. 61169, 61170  
Engelbertz P. 60718  
Engelbrecht H. J. 61980 II  
Engelhardt E. L. 62012 II  
Entwhistle J. E. 61571  
Epler H. 62064 II  
Erbo H. 62591  
Erdey L. 60697  
Erdmann-Jesnitzner F. 60330  
Ernst R. 62481 II  
Esarove D. 62820  
Eschenmoser A. 61073  
Esselmann P. 63048 II  
Esser K. D. 62550
- Estevez J. M. J. 62840  
Ettinger I. L. 62129  
Ettorre R. 60986  
Eucken M. 60130  
Eudes J. 61460  
Eugster C. H. 61122  
Evans H. G. V. 59886  
Evans H. T., Jr 60468  
Evans J. P. 62340 II  
Evenhuis N. 62696  
Evers E. C. 61464 II  
Eymery A. 63082  
Exner O. 60895, 60941
- F**  
Făcșoaru I. 61777  
Faestraets L. 62049  
Fahey M. D. 62369  
Fahlin B. 63119  
Faleta M. 62234  
Fainberg A. H. 61036  
Falck-Muus R. 61506  
Faltings K. 62356 II  
Fand T. I. 61977 II  
Fanning R. J. 62896 II  
Faulhaber M. 63118  
Fay P. S. 61254 II, 62318 II  
Fear E. C. 61424  
Fear E. D. 62790 II  
Feasley C. F. 62363 II  
Featherstone C. B. 62995  
Feichtmayr F. 60273  
Feigl F. 60722  
Feller P. 61557 II  
Fekete K. 63239  
Feldbauer G. F. 62312 II  
Fellicetta V. F. 60748  
Felking H. 60834  
Feller H. G. 60331  
Fenimore C. P. 60231  
Fenoglio M. 59978  
Ferguson W. C. 62288  
Fergusson G. J. 60454  
Fernandes H. G. 62535  
Ferrore F. 59834  
Ferroni E. 60053  
Field J. H. 62268  
Fielden T. B. 61347  
Fierens P. J. C. 60819, 60820  
Figus V. 61783  
Filinski I. 60044  
Finck E. 62456  
Finkel M. 63057  
Finkels J. 63242  
Finnegan J. J. 60752  
Firsching F. H. 61046  
Fischer A. 60015, 60211  
Fischer G. 60134  
Fischer K. 61553 II  
Fischman A. 61163  
Fishlock D. J. 61568, 61588  
Fitch E. B. 61401 II  
Fitts D. D. 63265  
Fitzgerald D. 62157  
Fix P. P. 60563  
Flanagan T. B. 60288  
Flanigen E. M. 60223  
Flaschenträger B. 60682  
Flemming H. W. 62148
- Fletcher C. H. 63131  
Fletcher S. E. 60141  
Fletcher W. H. 59906  
Flint C. F. 62995  
Floderer I. 61966  
Flood J. E. 61193  
Flörke O. W. 60472  
Flory P. J. 63269  
Fock W. 60142  
Fodor M. 60618  
Fodoreanu M. 61658  
Fodorné C. P. 60107  
Foix M. J. 62745  
Fojt B. 60501  
Folkers K. 61129  
Fono A. 60847  
Fontana B. J. 61465 II  
Fontana M. G. 61296  
Foote E. H. 61222  
Footner H. B. 61316  
Ford B. M. 63311  
Forsman A. 62085  
Forss D. A. 60703  
Forsyth J. 61760  
Fossoul C. 61960  
Foster J. F. 61172  
Foster P. K. 60135  
Foster R. 60987  
Fostiropol C. 61380  
Foulon A. 62812, 62940  
Fourcade R. 62880 II  
Fowkes W. W. 62205  
Fox A. L. 62103 II  
Fox C. 62093  
Fox J. J. 61292 II  
Fox S. W. 61172  
Frahm W. E. 59815  
Franck J. 59865  
Francombe M. H. 59972  
Frank W. 60634  
Franklin R. E. 59982  
Franklin R. W. 60358  
Franks J. 60049  
Frans R. E. 62046  
Frederick J. E. 62123 II  
Freedman H. H. 59919  
Freeman G. 61420  
Freeman H. C. 59956  
Freeman K. A. 60942  
Freeman S. K. 59877  
Frenkel S. 61824  
Frey A. 62578  
Fried S. 60393  
Friedman H. A. 60186  
Fries D. 61907 II  
Frink E. P. 60175  
Fritz R. J. 62310 II  
Froese C. 59836  
Frolen L. J. 60418  
Frömmel H. 61890 II  
Frommelt W. 62172  
Frost D. C. 59855  
Frydman L. 62368  
Fuchs E. 61574  
Fuchs K. 62621  
Fuchs O. 60970  
Fuchs W. 61300, 61871 II  
Fueno T. 63315  
Fujimoto M. 61010  
Fujitaka S. 60711  
Fujita Y. 60441  
Fujiwara T. 60508
- Fukugawa Y. 61151, 61152, 61154  
Fukui K. 61037  
Fukui T. 60994—60996  
Funk C. E., Jr 62350 II  
Funt B. L. 63307  
Fuoss R. M. 60212, 60328  
Furlong R. A. 63162 II  
Furukawa I. 61026  
Furukawa J. 63313, 63319  
Furuya T. 60726  
Fusco R. 61000  
Fushizaki Y. 60854  
Fusida O. 61591  
Füsti M. S. 60645  
Fuzzard M. 62839
- G**  
Gaar F. 61891 II  
Gabbett J. F. 61895 II  
Gagnon P. E. 63093, 63094  
Gair T. J. 62808  
Gal G. 61016, 61017  
Gal I. 62771  
Galium C. F. 60535  
Gameson A. L. H. 61370  
Gamp H. 63042 II  
Garavelli C. L. 60467  
Garber J. D. 62077 II  
García A. J. 63115  
García-Bañón M. I. 63316  
Garcin J. 61283  
Gardner H. J. 60144  
Garin P. V. 62244  
Garlow W. A. 61378  
Garman 62031  
Garner F. H. 61224  
Gärtner F. 61792  
Garwood W. E. 62363 II  
Garza de los Santos A. 61431  
Gaschard J. C. 60630  
Gascoigne R. M. 61078  
Gašperik K. 60735  
Gatzka K. 61807 II  
Gatzke H. 62314 II  
Geach G. A. 61453  
Gearten J. E. 60989  
Gebauer K. 61608  
Gebert F. 60780  
Gebhardt G. T. 61274  
Gedeon T. G. 61686  
Gehm H. W. 61397  
Gehman S. D. 63293  
Geiss J. 60450  
Geller J. 61259 II  
Geller S. 60031  
Gemmell C. H. 61360 II  
Gennin G. 62016  
George G. 62681  
Gerber H. M. 61376  
Gerecs Á. 61055  
Gerlach C. E. R. 61742 II  
Gerlach W. 61449  
Germain J. E. 60210  
Gerosa V. 61093  
Gerrard F. 62776  
Gerrard W. 60860  
Gess L. 61278  
Geyer L. 60597  
Geyer R. 61363

# Авторский указатель

- Ghiorso A. 61467  
 Giacometti G. 59849  
 Gifford A. P. 60790  
 Gifford F. 60453  
 Gilbert E. E. 61999 II  
 62076 II  
 Gillespie T. 60388  
 Gillings D. W. 62162  
 Ginsberg H. 60051  
 Ginsberg H. 61651  
 Giovannini F. 61695  
 Giudicelli R. 60975  
 Glemaer O. 59945  
 Glenn H. J. 61006  
 Glick H. S. 60234  
 Glietenberg E. 62125 II  
 Gloter E. 61004  
 Goates J. R. 60201  
 Gobrecht H. 60022  
 Gödde F. 62213 II  
 Goenaga A. 62071 II  
 Goering H. L. 60030  
 Goetz C. A. 60333  
 Gokhale B. V. 60002  
 Gold L. 63266  
 Gold M. H. 60877  
 Goldberg A. A. 62925  
 Goldblatt L. A. 62450  
 Goldenstein A. W. 60340  
 Goldsmith J. R. 60189  
 Gonzalez-Sanchez F.  
 62204  
 Good M. L. 60581  
 Goodkin J. 60144  
 Goodwill F. C. 63169 II  
 Goossens M. 63181  
 Goot H. A. 61374  
 Gopal Rao S. 62202  
 Gordon J. T. 62012 II  
 Gordon P. 62918  
 Gore R. T. 61565  
 Gornowski E. J. 62312 II  
 Gorton B. S. 61933 II  
 Goruneanu M. 61380  
 Göschel E. 61259 II  
 Gotó H. 60612  
 Goto K. 60533  
 Goto T. 59912  
 Gottfurcht A. 61746 II  
 Gottschalk E. 62432  
 Goulden R. 60589  
 Goutarel R. 61097  
 Govindchari T. R. 60981,  
 61109, 61110, 61119,  
 61167  
 Grace R. E. 60329  
 Graeser H. 62586 II  
 Graf D. L. 60189  
 Graham D. R. 63184  
 Graham J. 60176  
 Graham P. R. 61563  
 Gralow B. B. 63102  
 Gränacher C. 61950 II  
 Grandchamp-Chaudin A.  
 61049  
 Grant D. W. 60404  
 Grassie N. 63322  
 Grassmann W. 61169,  
 61170  
 Gratwick M. 62022  
 Gratzfeld E. 62922  
 Graves F. G. 62321 II  
 Green A. W. S. 59823  
 Green G. W. 60805  
 Green J. W. 59820  
 Greenberg S. A. 63321  
 Greenblatt J. H. 61301  
 Greensmith J. T. 60519  
 Greenstein J. P. 61136,  
 61137  
 Greenwood C. T. 59913  
 Greenwood N. N. 60422  
 Gregory A. S. 62370  
 Greig H. B. W. 61425  
 Greiner H. 62114  
 Grenier-Besson M. L.  
 59896  
 Grewe F. 61900 II,  
 62069 II  
 Griegee R. 60849  
 Griffin C. E. 60845  
 Griffiths V. S. 60327  
 Grimes W. R. 60186  
 Grimme W. 61869 II,  
 61983 II  
 Groeneveld W. L. 60413  
 Groenewege M. P. 59917  
 Groom R. W. 62485 II  
 Gropper Z. 62528  
 Gross D. 60706  
 Gross T. J. 63133  
 Grossman L. M. 61180  
 Grote H. W. 62327 II  
 Grove C. S., Jr 61226  
 Grove W. P. 61450  
 Grover K. C. 60686  
 Grün A. 63229 II  
 Grummitt O. J. 62974 II  
 Grunau H. R. 60476  
 Grundmann C. J. 61934 II,  
 61935 II, 61980 II  
 Grüne A. 63128  
 Grunze H. 60401  
 Grzywnowicz J. 61550 II  
 Guadagni D. G. 62643,  
 62788 II  
 Gudenau E. 62215 II  
 Guénoche H. 62265  
 Guenther E. 62078  
 Guglielmi L. 62455  
 Guilbaud M. 62902 II  
 Guillemin C. 60469  
 Guillmot J. 62156  
 Guitton J. 60352  
 Gumlich H. E. 60022  
 Gundermann E. 62172  
 Gundiah S. 63276  
 Gunning H. E. 60265  
 Gunther F. A. 60657  
 Günther K. G. 60156  
 Gupta G. N. 62418  
 Gupta V. N. 60953  
 Gutman N. J. 62600  
 Gutowsky H. S. 59929  
 Gutzeit G. 60340  
 Guyot A. 60951, 61164  
 Györfi K. 60675  
 H  
 Haack E. 61096  
 Haase H. J. 60971  
 Haber M. 62112  
 Haber R. G. 60136  
 Habib L. G. 60682  
 Habicht E. 61976 II  
 Hachová E. 61101  
 Hadži D. 59907  
 Hahn F. L. 60572  
 Hahn G. 61120  
 Hair M. L. 60431  
 Haken H. 60027  
 Halahyjoja-Andruso-  
 vova G. 60502  
 Halbrook N. J. 61081  
 Hall D. A. 61419  
 Hall G. R. 61461  
 Halls E. E. 62942  
 Halpern I. 59821  
 Hamaide N. 59931  
 Hamann S. D. 59814,  
 60118  
 Hamel E. E. 60877  
 Hamilton E. 60461  
 Hammer C. F. 62814  
 Hampel K. 61632 II  
 Hangai T. 62035  
 Hangan M. 61786  
 Hanger W. G. 66130  
 Hanke E. 60109  
 Hannan R. S. 62740  
 Hannart C. 60732  
 Hannigan J. 63142  
 Hanning F. 62599  
 Hansbury E. 59866  
 Hansen B. 60166  
 Hansen C. 62215 II  
 Hansen W. W. 60119  
 Hanslick R. S. 62010 II  
 Hansmann J. 62799  
 Hanson A. O. 59834  
 Hanson N. W. 62952  
 Hanusch F. 62893 II  
 Hanze A. R. 62009 II  
 Harada K. 60576  
 Harbourne B. L. 61318  
 Hardy E. 62659  
 Hargreaves M. K. 59938  
 Harker R. I. 60188  
 Harker R. I. 60492  
 Harley — Mason J. 60913  
 Harman R. A. 61932 II  
 Harrell J. R. 60287  
 Harris B. L. 60372  
 Harris G. M. 60427  
 Harris W. S. 60418  
 Harrison A. G. 60108  
 Harrison C. 61425  
 Harsányi K. 61112  
 Hartert E. 59945  
 Hartford W. H. 60191  
 Hartmann A. 61149  
 Hartnett J. P. 61201  
 Hartung W. H. 61155  
 Harvin R. L. 63101  
 Harwood F. 62460  
 Hasegawa S. 60503  
 Hashimoto S. 61026  
 Haskin J. F. 60681  
 Hass C. 61332  
 Hass K. 62064 II  
 Haupt E. 62858  
 Hauptschein M. 61036,  
 61040, 61041  
 Havemann R. 60270  
 Haven Y. 60000  
 Havlatko F. 61958  
 Hawk C. O. 62268  
 Hawkins G. F. 59916  
 Haworth R. D. 61008  
 Hayama S. 63194  
 Hayashi K. 60948  
 Hayatsu R. 61088  
 Haycock E. W. 61352  
 Hayes F. 59866  
 Hayn I. 60305  
 Healey L. D. 61271  
 Hearn W. R. 61145  
 Hechler E. 63166 II  
 Heer H. J. 61265  
 Hefele H. 61579  
 Hegbom L. 59879  
 Heidt L. J. 62513 II  
 Heiland G. 60041  
 Heilbronner E. 60717  
 Heilmann M. 62125 II  
 Heintze K. 62654  
 Heisenberg E. 61884 II  
 Helling A. 61276  
 Heller H. 62452  
 Heller W. 60385  
 Helleur D. 63163 II  
 Hellman N. N. 62454  
 Hendrickx H. 62662  
 Hendry R. A. 61145  
 Hennig R. 61241 II  
 Henrikson A. 60092  
 Hensel H. R. 61997 II  
 Henrich W. 61980 II  
 Hepworth M. A. 60429  
 Herbst R. L., Jr 62865 II  
 Herion E. 61791  
 Herman C. L. 61706 II  
 Herman R. 59860  
 Herr F. 60926  
 Herre T. 60080  
 Herrick C. E. 62124 II  
 Herschbach D. R. 59944  
 Herter W. J. 62882 II  
 Herve A. 61405  
 Herwig W. 61035  
 Herz A. 61327  
 Herz W. 60901  
 Herzog S. 60420  
 Hesp V. 62245  
 Hess D. C. 60448, 60450  
 Hess H. J. 61126  
 Hesson J. C. 62784 II  
 Hettich G. R. 62328 II  
 Heumann T. 60331  
 Heusler K. 61077  
 Heymel W. 60810 II  
 Heyns K. 63317  
 Heyrovsky J. 59785  
 Heywood D. L. 60957  
 Hickok R. L. 59818  
 Hiebert G. L. 60006  
 Higgins C. E. 60707  
 Highet R. J. 61081  
 Hiler M. J. 63049 II  
 Hill F. B., Jr 62877 II  
 Hill F. W. 61310  
 Hill W. T. 61957  
 Hiller L. A. 63227 II  
 Hills C. H. 62647  
 Hillyer J. C. 62335 II  
 Hindle W. H. 63219  
 Hino K. 60664  
 Hinrichs H. 62828  
 Hirayama C. 60428  
 Hirokawa K. 60612  
 Hirsch E. 60328  
 Hirsch J. 61659  
 Hirschfeld H. 61126  
 Hirschfelder J. O. 60000,  
 60117  
 Hissel J. 61366  
 Hitchings G. H. 62000 II  
 Hitchner L. S. 62015  
 Hizukuri S. 63285  
 Hlaváček F. 62558  
 Hoare F. E. 60130  
 Hobson P. D. 62267  
 Hodge H. C. 61430  
 Hoeppner J. J. 62205  
 Hoering T. 60581  
 Hoffmann G. 61910 II  
 Hoffmann K. H. 61440  
 Hoffmann L. 59825  
 Hofmann F. 62733  
 Hofmann H. J. 59893  
 Hofmann P. 62208  
 Hoglund B. M. 61205  
 Holker J. S. E. 61075  
 Holliday B. 62276  
 Hollo J. 62771  
 Holly F. 61120  
 Holm C. H. 59929  
 Holman R. T. 59911,  
 62471  
 Holmes K. C. 59982  
 Holøen E. 59838  
 Holtkamp C. J. 61604  
 Honda H. 62135  
 Honjo T. 60611  
 Honn F. J. 62864 II  
 Hoogzand C. 62646  
 Hook E. O. 62346 II,  
 62350 II  
 Hooper I. R. 61133  
 Hopkins C. Y. 62417  
 Hopkins R. L. 62289  
 Höpner T. 63064, 63066  
 Hora Z. 61416  
 Horáček J. 60688  
 Horák T. 60736  
 Horiguchi S. 61423  
 Horiuchi K. 61423  
 Horiuti T. 60836  
 Horlenko T. 61836 II  
 Horn E. 60179  
 Hornig D. F. 60006  
 Horn F. H. 60392  
 Horn H. 61689  
 Horváthy V. 61966  
 Hoshino M. 60956  
 Hossenlopp A. M.  
 61536 II  
 Houff W. H. 63190  
 House H. P. 61531 II  
 Houska C. R. 59958  
 Houten S. 59965  
 Hove J. E. 59999  
 Howard H. E. 62288  
 Howell F. H. 60947  
 Howell W. C. 61130  
 Howland L. H. 63318  
 Hoyer H. 60147  
 Hrapia H. 62398



Авторский указатель

- Hromatka O. 61009  
Hryniewicz A. Z. 60072  
Hsing Chi-yl 61118  
Hsu Huel-pl 60100  
Huang Min-lon 60933  
Huber H. 60396  
Huber L. J. 62792 II  
Hubley C. E. 60824  
Hüchel W. 59843  
Hudson P. S. 61931 II  
Hudson S. 62405 II  
Hügel H. 59792  
Hughes E. C. 61819 II  
Hughes J. C. 62021  
Hughes V. L. 61840  
Hügi T. 60476  
Hu Hsiu-jen 60364  
Hulagen R. 60827  
Hulzenga J. R. 60449  
Hull D. 62409  
Human J. P. E. 63186  
Hummel F. A. 60183  
Hunger K. 61138  
Hunn O. D. 62329 II  
Hunt C. M. 60376  
Hunter M. J. 62958  
Hunter R. F. 60812  
Huntington R. L. 61222  
Hunziker P. 61099  
Hupe A. 61259 II  
Hurst R. 61461  
Husband R. M. 63077  
Husseln M. K. 60353  
Hutla V. 60800  
Hüttig W. 60051  
Hüttly M. 61600  
Hypta S. 62220
- I  
Ibers J. A. 59957  
Ida S. 62160  
Ide W. S. 61998 II  
Ikeda S. 63192  
Ikeda Y. 63207  
Iki S. 62138  
Ilie M. 62037  
Ille R. 62383  
Illing G. 60680  
Imal K. 62237  
Imoto E. 61852  
Imre L. 60087  
Inglett G. E. 59914  
Ingols R. S. 61371  
Inhoffen H. H. 61124—  
61128  
Innes K. K. 60070  
Inoue H. 60848  
Inoue N. 61066  
Inoue Y. 62914, 62955,  
62956  
Inouye K. 62163  
Inoya K. 61191  
Insley H. 60186  
Ionescu D. M. 62177  
Ionescu N. M. 62203  
Ionescu T. 61380  
Irvine T. F. 61201  
Isabal Gracia R. 62204  
Isbin H. S. 61454  
Iseda S. 60929  
Isellin E. 61947 II
- Ishibashi M. 60655  
Ishiguro T. 60992  
Ishihara Y. 60587  
Ishii K. 61599  
Ishikawa M. 61105, 61106  
Ishikawa Y. 62750  
Isings J. 63148  
Iskrič S. 61045  
Isler O. 62774  
Isobe M. 61320  
Isobe S. 61320  
Ito A. 60725  
Ito K. 63037  
Ito K. 63296  
Ivanov M. 60483  
Ivey H. F. 60011  
Ivin K. J. 63306  
Iwakata T. 63205  
Iwakura Y. 60948  
Iwata M. 60644  
Iwata Y. 62658  
Izumiya N. 61136, 61147
- J  
Jackson H. G. 60089  
Jacob H. G. 63222  
Jacobs P. W. M. 60332  
Jacobs R. B. 61295 II  
Jacobsen P. W. 63146  
Jacques R. 59844  
Jacquot C. 62385  
Jaeger R. H. 61089  
Jahn F. W. 61523 II  
Jahn H. 62830, 62851,  
62855  
Jame G. 63166 II  
James K. E. 61428  
James W. L. 62810  
Jameson D. 59897  
Jamet A. 63250  
Jancosek A. 61290 II  
Jancosek A. T. 61290 II  
Jander J. 59971  
Jankovic A. 62742  
Janot M. M. 61097  
Jansa J. 60714  
Jansen E. F. 62643  
Jansen J. 61962  
Janz G. J. 60144  
Jarboe C. H. 60287  
Jarman R. T. 60157  
Jarvis B. E. 63052  
Jary J. 61050  
Jasiak M. 60248  
Jassmann E. 60976  
Jaworski T. 61824  
Jayme G. 63111, 63112  
Jazwiński E. 62764  
Jefferies H. S. 62925  
Jeffries C. D. 60525  
Jehier A. 62904 II  
Jennings G. E. 61214  
Jensen C. J. 61736  
Jensen J. B. 59915  
Ježo I. 61103, 61104  
Jilek J. O. 61101  
Jirou M. 61945 II  
Jiru P. 60802  
Joannic-Volsinet E.  
60975  
Jochmann F. 61715
- Joh H. 62160  
John H. 61916 II  
Johnson A. W. 60962,  
61130  
Johnson C. E. 62322 II,  
62325 II  
Johnson D. L. 61133  
Johnson E. F. 61218  
Johnson F. D. 61735  
Johnson F. E. 59916  
Johnson L. J. 60525  
Johnson R. R. 60213  
Johnson W. S. 61084  
Johnsson K. O. 61531 II  
Johnston C. P. 61531 II  
Johnston K. M. 60844  
Johnston W. R. 62794 II  
Jones A. L. 61254 II  
Jones D. R. 61690  
Jones E. R. H. 61086  
Jones E. T. 61084  
Jones G. W. 60231  
Jones J. I. 60869  
Jones J. K. N. 61054  
Jones R. V. 62816  
Jorgensen R. C. 61362 II  
Joseph C. 62843  
Joshi C. G. 60813  
Joslin R. S. 62090  
Jost W. 60112, 60233  
Jourdain A. 61681  
Jovanović J. 63226  
Jovanović M. 61723  
Judd B. R. 59992  
Jung B. 59824  
Jung C. 61258 II  
Junge C. E. 60452  
Juve A. E. 63007
- K  
Kabayama M. A. 60137  
Kachru C. N. 61117  
Kahn A. 60383  
Kaiser D. W. 61937 II  
Kaiser F. 61096  
Kajanne P. 63075  
Kajjura A. 63262  
Kakáč B. 60556  
Kakihana H. 60613  
Kakita Y. 60612  
Kalabusová M. 62722  
Kaláč V. 61104  
Kalačević I. 62525  
Kalinowski B. 62191  
Kalle K. 60797  
Kalpers H. 61594  
Kamal A. 61120  
Kamath N. R. 62445  
Kamphenkel L. 62821  
Kane J. G. 62445  
Kangro W. 61584  
Kanner B. 61928 II  
Kano H. 61010  
Kao Hung 60364  
Kappanna A. N. 60347  
Kapur S. L. 63276  
Kar K. R. 60642  
Karlstrom E. 61542  
Karrer P. 61122  
Kartenbeck W. 61477 II  
Kasahara M. 62955  
Kasehagen L. 62511 II
- Kasperek H. 61002  
Kasztreiner E. 60970  
Katnack F. L. 60183  
Kato M. 62536  
Katou K. 60613  
Katritzky A. R. 59932  
Kaufman H. S. 62804  
Kaufman S. 61851  
Kaufmann H. P. 62431,  
62432  
Kaulakis A. F. 62305 II,  
62308 II  
Kawabe K. 60048  
Kawal T. 61204  
Kawakami S. 61493  
Kawasaki K. 63279  
Kawata Y. 62433  
Kaye C. A. 60548  
Kedesdy H. H. 61660  
Keelty M. C. 59870  
Keenan A. G. 60326  
Keenan W. J. 61743 II  
Keeney P. G. 62708  
Kegeles G. 60808  
Keglevič-Brovat D. 61045  
Kehren M. 62467  
Kell E. 63051 II  
Kell H. L. 63259 II  
Kelling J. 62717  
Kelm G. I. 62967 II  
Keirstead K. F. 63093,  
63094  
Keller E. L. 63079  
Keller-Schierlein W.  
61132  
Kelly E. M. 61399 II  
Kelly F. H. C. 62489  
Kelly K. M. 62787 II  
Kempelen M. 60116  
Kennedy R. M. 61481 II  
Kenner J. 61051  
Kenti P. W. 61060  
Kereikes J. G. 59963  
Kergomard A. 61065  
Kerker M. 60318  
Kern R. 59961  
Kerr V. N. 59866  
Kerwin L. 60102  
Kessler G. 61062  
Ketelaar J. A. A. 59909  
Kevel E. 62603  
Keddy F. 60220  
Khairy E. M. 60353  
Kharasch M. S. 60847  
Kiang Yuan-sun 63320  
Kiba T. 60647  
Kiepert K. 62063 II  
Kieslich K. 60909  
Kiguchi D. 60999  
Kilberg A. C. 61338  
Kilduff T. J. 62853  
Kilpi S. 60218  
Kimura H. 60177  
King C. V. 60344  
King E. G. 60124  
King R. B. 62459  
King W. H. 62223  
King W. J. 62782 II  
Kingerley R. W. 63050 II  
Kinn J. A. 62933  
Kinpyo T. 62767  
Kintner R. R. 60835
- Kiodo K. 60821  
Kirk P. L. 60393  
Kirkwood J. G. 63265  
Kirret O. 63033  
Kirshenbaum I. 61840  
Kirsten W. J. 60560  
Kishida Y. 61088  
Kishimoto T. 60310  
Kister A. T. 60143  
Kiszel M. 62603  
Kita M. 61757  
Kitabayashi K. 62763  
Kitahara K. 62536  
Kitahara Y. 60823  
Kitamura E. 60992  
Kitano H. 61037  
Kitao T. 63218  
Kittrick J. A. 63287  
Kivari A. M. 61399 II  
Klaeboe P. 59943  
Klager K. 60877  
Klahr L. 61845  
Klar L. 61011  
Klasens H. A. 60020  
Kleflin Z. 60562  
Kleidl W. H. 62909 II  
Kleimmon E. 60745  
Klein K. 63114  
Kleine J. 61884 II  
Kleiner L. 62797  
Kleinert T. N. 63028  
Klema P. 63095  
Klemer A. 60817, 61056  
Klemm K. H. 63053,  
63054, 63105  
Klima A. 61837  
Klingsberg C. 59974  
Kloss J. 61984 II  
Kloss R. 60865  
Kloubek J. 60814  
Klug A. 59951  
Klyszewko L. 60631  
Knewstubb P. F. 60235  
Knoepfler N. B. 62411  
Knopf E. 63068  
Knuth F. 62362 II  
Knuth C. J. 61877 II  
Kobayashi H. 61423  
Kobayashi J. 60029  
Kobayashi Y. 60656  
Koburg E. 63112  
Koch G. 62071 II  
Koch G. J. 61743 II  
Koch H. 61846  
Koch J. 62566, 62627  
Koch K. H. 61259 II  
Koch O. 61281  
Kocik J. 61728  
Kocis E. 62245  
Koegel R. J. 61136  
Koenig N. H. 60712  
Kofes 60746  
Koga T. 61146  
Kohara J. 63089  
Köhler R. 62878 II  
Kohn R. 62493  
Kohnen H. 60399  
Kojima M. 62772  
Kojima S. 61152, 61153  
Kolbach P. 62550  
Kolbe E. 61533 II  
Kolos W. 59847

# Авторский указатель

- Kolšek J. 61964  
Kommandeur J. 60039  
König H. B. 61993 II,  
61994 II  
König W. 62678  
Konishi K. 63218  
Konz W. 62073 II  
Koop L. 62742  
Kopa M. 63047 II  
Koral B. 62581  
Körbl J. 60556, 60688  
Korenaga H. 61153  
Korger G. 61982 II  
Korinek G. J. 60039  
Kosak A. I. 62769  
Kosanović D. 60224  
Kosiński M. 60558  
Köster R. 62860  
Koswig H. D. 60008  
Kottász J. 62553  
Kotter L. 62701  
Koulkès-Pujo A. M.  
60280, 60281  
Koutník V. 61595  
Kovář J. 60814  
Kowalewski M. 61173  
Kowalski A. 61886 II  
Kowalski J. 61901 II  
Krahnefeld C. 60236  
Krajewski T. 60631  
Krajanov V. 62525  
Kramers W. J. 61680  
Krasznai I. 61017  
Kratovil E. J. 62512 II  
Kratzl K. 60988  
Kraus A. J. 61800  
Kraus E. 60556  
Krause A. 60248—60251  
Krause K. H. 62848  
Kraut M. 60970  
Krautmann H. 61533 II  
Krauze Z. 61712  
Krawiecki C. 61033  
Kraybill H. R. 62474 II  
Krebs R. W. 62303  
Kremer M. 62607  
Kremer R. 61243 II  
Krentzberger A. 61934 II,  
61935 II  
Kresze G. 60736  
Krevelde A. 62893  
Krischal H. G. 62272  
Krispin K. H. 62879 II  
Křížkova Z. 62779  
Krohnstad W. 62381  
Kroll H. 62482 II  
Kroncke C. O. 62804  
Krüger H. 63051 II  
Krüger H. 63111  
Krummnerl T. 60296  
Krupauer K. 61730  
Kruse N. F. 62785 II  
Kruta T. 60499  
Kryszewski M. 63270  
Krzywicki E. 63232  
Krzyżaniak D. 62517  
Książkiewicz S. 62924  
Kubelka V. 63257  
Kubička R. 61917 II  
Kubie W. L. 62421  
Kubli H. 61562  
Kubota T. 61168  
Küchler L. 63042 II  
Kuczyński H. 61068  
Kűdela V. 62131  
Kudo A. 63029  
Kühle E. 61900 II  
Kuhn A. 60389 K  
Kuhn C. 62612  
Kuhn R. 60882  
Kuiper G. P. 60455  
Kulkarni A. B. 60813  
Kulkarni Y. D. 60960  
Kumabe I. 59832  
Kumada M. 61012  
Kumar V. B. 62366  
Kunda V. 61539 II  
Kundrat W. 62691  
Kunin R. 60378  
Kunze E. 60179  
Kunzer W. 61533 II  
Kupka F. 60500  
Kurabayashi M. 60841,  
60842  
Kurata M. 63268  
Kürbs R. 62733  
Kurita T. 63286  
Kurnicki E. 61918 II  
Kuroki N. 63218  
Kurth E. F. 62369  
Kurth R. 60113  
Kurtz P. 61899 II  
Kuryla W. C. 63293  
Kusama A. 60609  
Kutschke K. O. 60266,  
60269  
L  
Laakso P. V. 61079  
Lacave G. 63139  
Lacey W. N. 60204  
Lachelserie H. 61561  
Lachmann 61693  
Lacko L. 63271  
Lacruche B. 60585  
Ladd M. T. C. 60165  
Laemmle G. J. 61939 II  
Lahiri A. 62132, 62137,  
62149, 62202  
Laird A. 61346  
Laird A. H. 60913  
Lakshmikantham M. V.  
60981  
Lamb F. C. 62507  
Lamba E. G. 62129  
Lämmli G. 61982 II  
Lancaster E. B. 62613  
Land P. B. 62292  
Landa S. 62179  
Lander J. J. 59995  
Landers C. R. 61311  
Landis P. S. 62352 II  
Landi-Vittory R. 60958,  
60959  
Landrum B. F. 62865 II  
Landsberg H. 62287  
Lane T. J. 60410  
Lanforti G. F. 62034  
Langbein G. 61014  
Lange H. 62631  
Langejan M. 60699  
Langer D. 60022  
Lange von Stocmeier  
H. G. 60641  
Langhammer G. 60305,  
63281, 63282  
Langston B. G. 61456  
Lapoujade P. 61679  
Lapp C. 63284  
Lappert M. F. 60860  
Lardieri N. J. 61397  
Larsen L. H. 60484  
Larsen R. G. 62344 II  
Laspeyres M. 61517 II  
Lafu E. 61754  
Lauderdale R. A.  
61400 II  
Laufer P. G. I. 62083  
Lauppe W. 63230 II  
Lavalleye M. 62049  
Laviron E. 60729  
Law C. A. 61175  
Lawlor F. E. 61040,  
61878 II  
Lawrence D. R. 61161  
Lawrence R. V. 61080,  
61081  
Lawson W. 62162  
Leask R. A. 63078  
Lech W. 62650  
Le Clair H. G. 62801  
Le Corre Y. 59984  
Ledwoch K. D. 62928  
Lee G. E. 60889  
Lee J. 60967  
Lee W. H. 60165  
Leeg W. 62530  
Leenen T. 63200  
Légrádi L. 60645  
Lehner J. 61802  
Leibnitz E. 62172, 62398  
Leicht K. 61849  
Leininger R. K. 60521  
Leister K. 61256 II  
Lemmens M. L. 59861  
Lemmer R. H. 59815  
Lempert K. 60926  
Lengyel S. 60116  
Lenhard R. H. 62007 II  
Lennon W. J. 62482 II  
Le Ny G. 60834  
Leonard S. 62648  
Léplingle M. 61665  
Leppert G. 61205  
Leśniak I. 62170  
Leśniewicz L. 61248 II  
Leszczyński Z. 61823  
Letort M. 60241  
Letters K. 61795  
Leung Yuen Chu 59965  
Leva M. 61223  
Lever D. A. 62826  
Levin R. H. 62009 II  
Levin S. H. 61075  
Levine I. E. 61915 II  
Levy S. 61032  
Lewis C. T. 62021  
Lewis E. S. 60213  
Lewis R. 61535 II  
Lewis T. R. 61102  
Lewis W. K. 62305 II  
Liang Shu-chuan 60652  
Libby C. E. 63158 II  
Libby J. W. 61953 II  
Liberti A. 60226  
Liebau F. 59973  
Lieber A. 59900  
Lievens G. 62466  
Lifson S. 63267  
Liler M. 60224  
Lind E. F. 62046  
Lindberg B. 61052  
Lindemann E. 62434  
Lindenberg A. B. 60312  
Linderot J. 62390  
Lindgren B. 62669  
Lindlar H. 62774  
Lindley H. 63186  
Lindsay R. A. 61215  
Lindström K. G. H.  
61615 II  
Lineberry D. D. 62515 II  
Linnett J. W. 60059  
Lin Wei Cheng 61539 II  
Lipke P. H. 62895 II  
Lipschitz A. 60832  
Lipscomb W. N. 59966  
Lisgarden N. D. 59987  
List P. H. 60740  
Littlejohn G. S. 62596  
Littmann E. 61912 II  
Livingstone D. D. 62981  
Ljubica A. 62684  
Lloyd D. 60998  
Loc T. B. 60983  
Lock J. M. 60120  
Lockhart D. R. 60899  
Lockman C. J. 61251 II  
Loeblich V. M. 61080  
Loeff G. D. 62481 II  
Lollar R. M. 63247  
Lolli A. L. 63259 II  
Londergan T. E. 62099 II  
Longuet-Higgins H. C.  
59845  
Looker J. H. 60916  
Loomis W. E. 62046  
Lord M. P. 60779  
Lordi A. C. 61765  
Lorentzen H. L. 60166  
Lorhiolr J. 61960  
Lorz E. 61998 II  
Loscher B. 62586 II  
Loštický C. 63271  
Lothe J. J. 59943  
Lott P. F. 60621  
Lotz R. 61884 II  
Lovelock J. E. 60789  
Löw K. 60091  
Low W. 59872  
Lowe H. J. 61420  
Lowrey A. III. 59874  
Ludewig H. 61912 II  
Luetzel W. G. 63289  
Luft G. 62947  
Luft N. W. 60322  
Luh B. S. 62648  
Luke O. V. 61863 II  
Lukača P. 61339  
Lukaš R. 60814, 61050  
Lum F. G. 61914 II  
Lumb C. 61391  
Lund H. 60919  
Lundberg C. V. 62998  
Lundberg W. O. 62471  
Lunde K. 59943  
Lundgren H. P. 60182  
Lundy W. 61428  
Lunt E. 60889  
Lupu E. 61004  
Lusk M. M. 62511 II  
Lustgarten D. M. 61182  
Luty F. 60013  
Luyet B. J. 60158  
Lynch R. T. 63043 II  
Lynn J. W. 60828  
Lysyj I. 60693  
M  
McCaldin D. J. 60042  
McCarthy J. L. 60718  
McCartney W. 62080  
McCarthy M. 59870  
McCune W. J. 62121 II  
Macdonald R. D. 61446  
McDonnell P. M. 60568  
McDowell C. A. 59865  
McEwan G. J. 63058  
McEwen D. J. 60360  
McEwen K. L. 59845  
McEwen W. E. 60982  
Macey H. H. 61670  
McGarry F. J. 59785  
McGarvey F. X. 60870  
McGee H. A. 60063,  
60117  
McGovern D. 62938  
McGowan J. C. 63311  
McGugan W. A. 62704  
Machatzke H. 59971  
Maciejczyk J. 62755  
McIntosh A. V. 62009 II  
MacIntosh R. M. 61663  
McKay D. L. 62334 II  
McKee A. B. 61321  
McKenna F. E. 62861 II  
McKinley J. D. 60260  
McKinney J. W. 63078  
McKinney R. S. 62450  
Mackiv V. N. 61539 II  
McLain H. A. 61228  
McLaren A. C. 60000,  
60277  
Maclean J. A. R. 62630  
McLellan D. E. 62981  
McMurtrie R. 62205  
McNeill L. C. 63322  
McNew G. L. 62071 II  
Mcpherson J. A. 62360  
McQuiston R. C. 63170 II  
Macrae J. C. 62193  
McShane H. F. 61880 II  
McWilliam I. G. 60781  
Maczelka L. 62638  
Maeda H. 61197  
Maetzawa T. 62522  
Magar N. G. 62756  
Magarian S. 60421  
Magnuson G. 63159 II  
Mahadevan A. P. 62440  
Mahdali M. 63070  
Mahder D. 62547  
Maheshwari B. K. 59940  
Mahoney M. J. 60683  
Maier A. 59817  
Maier W. 63048 II  
Mai Hsiang-chen 60653  
Maillard J.  
Maier B. J.  
Majumdar  
Maksum  
Malaney  
Málek J. C.  
Malinowski  
Malisa H.  
Malin T.  
Malkonen  
Malkovskij  
Mallikarjun  
Maim J. C.  
Malvano I.  
Manassi V.  
Mander M.  
Mandrol  
Manley R.  
Mann J.  
Mantell R.  
62867 II  
Marchal J.  
Marchand  
Marcot G.  
Marotte  
Marcovici  
Marcus J.  
Marini-B  
60958,  
Markovic  
Mariatt  
Marquez  
Marquez  
Marra A.  
Marrinan  
Marriott  
Marshall  
Marshall  
Marshall  
Martel A.  
Martens  
Martin  
Martin  
Martin  
Martin  
Martin  
Martin  
Martine  
Maruya  
Marx A.  
Mašek  
Maschal  
Maslen  
Mason  
Massey  
Mast C.  
Master  
Mastin  
Masui  
Matéj  
Mateo  
Mathes  
Matsu  
Matsu  
Matsu  
Matth



Авторский указатель

- Maillard J. 60893  
Maiz B. J. 60715  
Majumdar N. C. 61671  
Maksumi S. 61147  
Malaney G. W. 61390  
Málek J. 63271  
Malinowski J. 60295  
Malissa H. 60689  
Malin P. 62471  
Mäkinen P. 61070  
Malkovský K. 61053  
Mallikarjunan R. 61587  
Malm J. G. 59894  
Malvano R. 59834  
Manassi V. 61284  
Mander M. R. 59910  
Mandrol F. 62297  
Manley R. S. 63096  
Mann J. 63261  
Mantell R. M. 62866 II, 62867 II  
Marchal J. 63284  
Marchand B. 61082, 61083  
Marcel G. C. 62971 II  
Marcelle P. B. 61863 II  
Marcovici M. 63304  
Marcus J. 61692  
Marini-Bettolo G. B. 60958, 60959  
Markovic T. 61344  
Marlatt P. B. 62009 II  
Marques E. 62803  
Marquez R. 59953  
Marra A. A. 62811  
Marrinan H. J. 63261  
Marrion J. 59853  
Marshall D. G. 62987  
Marshall D. R. 60998  
Marshall F. J. 60961  
Marshall R. R. 60448  
Martel A. 63180  
Martens F. T. 62247  
Martin 60700  
Martin A. N. 62090  
Martin G. 63124  
Martin H. 60402  
Martin H. 61976 II  
Martin H. 62860  
Martin H. Z. 61554 II, 62303 II, 62311 II  
Martin Calama A. 62738  
Martínengo A. 60233  
Maruyama M. 60726  
Marx A. 59788  
Mašek J. 61027  
Mashall J. 60597  
Maslen E. N. 60760  
Mason B. J. 60159  
Massey P. J. 63169 II  
Mast G. W. 62101 II  
Masterson J. M. 61389  
Mastin T. W. 62358 II  
Masul M. 60711  
Matějček J. 61837  
Mateo J. L. 63316  
Mathes H. 61170  
Matsuda T. 62823  
Matsumura M. 60922  
Matsuo I. 60994—60996  
Matsushita B. 62772  
Matthias B. T. 60031  
Matyska B. 60369  
Maude A. D. 61189  
Mautner M. 62597  
Maxwell B. 62809  
Maybury P. C. 60168  
Mayer I. 61554 II  
Maynard E. A. 61430  
Mayo P. de 61074  
Mazari M. 59820  
Mázor L. 60697  
Mazumdar B. K. 62132  
Mazurs E. 59842  
Meadows J. E. 63063  
Meakins G. D. 61086  
Meares P. 60200  
Mechuels O. 63193  
Mecke D. 59971  
Medcalf E. C. 61898 II  
Medonos V. 61822  
Mehrotra R. C. 60686  
Mehta D. R. 62416  
Mehta T. N. 62449  
Meid W. J. 61698  
Meier H. 60045  
Meier J. 60217  
Meinel K. 61897 II  
Meinwald J. 60898  
Meis J. 61904 II  
Meisel T. 60697  
Meisert E. 60988  
Meissner H. P. 61234 K  
Melamed N. 62768  
Melandri M. 61093  
Meldrum D. G. 62833  
Meller A. 63097  
Mellichamp J. W. 60752  
Mellor J. 60168  
Melshelmer L. A. 62921  
Meltzer R. I. 61163  
Melzer W. 61981 II  
Mendelssohn K. 60075  
Menke E. 62113  
Menon G. 60768  
Mentzer C. 46164  
Merbeth H. 60192  
Merchant J. R. 61111  
Mercier D. 60731  
Mercier J. 62437  
Merkel L. 61740 II  
Merlin E. 60732  
Merriam J. H. 62833 II  
Merrill I. N. 61199  
Merz E. H. 60766  
Mesimer W. J. 60596  
Messer C. E. 60168  
Mester L. 61162, 63183  
Meth M. 61633 II  
Metzger H. 61907 II  
Mével N. 60585  
Mewissen D. J. 61405  
Mey W. 63040  
Meyer K. P. 59817  
Meyer R. E. 61839  
Meyerhoff G. 60387, 63273  
Miač A. 62583 II  
Michael W. R. 61214  
Michaels R. J. 61006  
Michalik V. 60345  
Michalski J. 61033  
Michael F. 60817, 61056  
Michel J. M. 63157 II  
Michelitsch W. 61885 II  
Michl H. 60377  
Mička J. 59812  
Middlebrook G. 60704  
Middlehurst R. P. 62681  
Miebach H. 63048 II  
Migita N. 63029  
Mihailovic M. L. 61132  
Mihalcu M. 63304  
Mihalik B. 63187  
Mikhailov A. 63234  
Miki H. 60854  
Mikkelsen L. 62289  
Mikuła K. 61550 II  
Miles M. J. 60596  
Milford R. P. 61459  
Miller C. S. 62012 II  
Miller F. A. 61419  
Miller H. W. 60517  
Miller J. R. 61179  
Miller K. D. 62842  
Miller S. I. 60822  
Miller W. K. 62950  
Miller W. R. 63293  
Millin D. J. 61166  
Mills J. S. 61087  
Minczewski J. 60673, 60724  
Minder W. 60278  
Minekawa K. 63209  
Minematsu Y. 62823  
Minerbe M. 61761  
Minnhagen L. 60747  
Minutilli F. 62423  
Mishina A. 62953  
Misonou A. 62929  
Misra M. L. 61718  
Mitchell A. R. 62133  
Mitchell J. 60936  
Mitchell J. W. 60290  
Mithel B. B. 63090  
Mitra G. B. 60002  
Mitra S. P. 60511  
Mitra S. S. 60071, 60128  
Mitson A. E. 61206  
Mitsuki C. 61757  
Mitton R. G. 63246  
Miura H. 62637  
Miyabe T. 62433  
Miyata H. 60576  
Miyrahi J. 61212  
Mizuno T. 62767  
Mizushima Y. 60787  
Mizuta T. 62637  
Mizutani J. 62750  
Mietzko A. 60934  
Mleziya J. 60891  
Modrzejewski F. 61970 K  
Moeller T. 60440 K  
Moen R. 62783 II  
Moffitt W. 63265  
Mohammed S. 61074  
Mohan M. 62503  
Molaison L. J. 62411  
Molen H. J. van der 60635  
Mollard P. 61507  
Möller H. H. 60894  
Monahan M. H. 62808  
Monie W. D. 61379  
Monier J. C. 59961  
Montaretto N. 61666  
Montavon M. 62774  
Montgomery D. J. 59959  
Montgomery R. S. 62895 II  
Moody J. W. 60030  
Moon Talk Shim 60001  
Moore A. 60984  
Moore A. M. 60272, 60985  
Moore C. E. 62920  
Moore E. B. 59966  
Moore R. E. 60186  
Moore S. 59793  
Moore W. J. 60001  
Moreno Calvo J. 62753  
Morey G. W. 60194  
Morgan J. W. 60459  
Mori H. 62604  
Moriarty F. C. 62321 II  
Mörkofer A. 60717  
Morin R. 60893  
Morita K. 61091  
Morita T. 60076  
Moriya K. 61599  
Morley-Smith C. T. 62930  
Morrison H. S. 62758  
Morrison J. A. 60121, 60122  
Morse A. R. 62838, 62859  
Mortimer C. T. 60141  
Moser J. F. 62317 II  
Moses A. K. 61247 II  
Mostafa M. A. K. 63323  
Motchane A. 60967  
Motoyama K. 61709  
Mottram S. 62826  
Motylński S. 62262  
Moulmin H. A. 61358 II  
Moussebois H. 61442  
Moyer S. P. 61524 II  
Mrak E. M. 62648  
Mroczkowski S. 62707  
Muirhead D. B. 62732  
Mukai M. 61436  
Mukai M. 61567  
Mukaiyama T. 60840  
Mukerjee P. 60704  
Mukherjee P. N. 62137  
Mukoyama S. 63034  
Mulcahy E. W. 62941  
Mullaney G. J. 60784  
Müller E. 60867, 61907 II  
Müller G. 62261  
Müller G. 62931  
Müller H. 59964  
Muller L. L. 62712  
Muller M. J. 62004 II, 62005 II  
Müller R. H. 60570  
Müller W. 60398  
Mullins L. 62986  
Mundeleer P. 61960  
Munier P. 61700  
Muniyappan T. 60314  
Münlich K. O. 60462  
Muñoz-Delgado Ortiz J. A. 62753  
Münster A. 60325  
Muntoni F. 62624  
Murakami Y. 60177  
Muraki H. 62580  
Muraour P. 60538  
Murase T. 60613  
Murotani H. 59967  
Murphy J. L. 62913  
Murphy P. G. 59819  
Murphy W. K. 60140  
Muşat M. 61713  
Muspach H. 62701  
Musso H. 59937  
Muth C. W. 60966  
Muth F. 62069 II  
Muthmann F. 61811 II  
Myers J. E. 61228  
Myles D. V. 63052  
N  
Nádvořík R. 62039  
Nagai S. 61204  
Nagakubo K. 60948  
Nagakura S. 59985  
Nagamatsu M. 60335  
Nagarajan K. 61109, 61110  
Nagata S. 61197  
Nagel F. 60434  
Nagel R. R. 62268  
Nair C. P. N. 60793  
Nair P. V. 61038  
Najer H. 60975  
Nakaguchi K. 63274  
Nakajima S. 61196  
Nakajima T. 61063  
Nakamura H. 59873, 59882  
Nakamura K. 62763  
Nakamura M. 61581  
Nakamura N. 60787  
Nakamura Y. 63263  
Nakanishi A. 61066  
Nakanishi K. 59912  
Nakano M. 61423  
Nakao O. 63029  
Nakayama E. 62823  
Nämsch W. 60130  
Nandi U. S. 63308, 63309  
Nangniot P. 62768  
Naor P. 59990  
Narasimham K. C. 60407  
Narasimhan N. S. 61167  
Narayan P. 59942  
Narayanan M. A. 61498  
Narayanan P. I. A. 61498  
Narayanan R. 61782  
Narayanawami A. 60407  
Nath B. 62419  
Nath N. 60642  
Naudts M. 62698  
Naumann A. 61294 II  
Navon D. 60171  
Nayak B. 60317  
Nayar M. R. 62761  
Naylor J. 62711  
Nederveen G. 63148  
Needham R. W. 59897  
Neirinx G. 60202, 62628  
Nelkowski H. 60022  
Nelson E. R. 62853  
Nelson J. W. 62475 II  
Nemerow N. L. 61269  
Nemeth L. 62770  
Nerlich W. 61708 II  
Nermann J. 60716

Авторский указатель

- Nevins T. E. 60816  
Newbold B. T. 63093, 63094  
Newman M. S. 61988 II, 62008 II  
Newton L. W. 60828  
Nicholson K. C. 61705 II  
Nickerson F. G. 62900 II  
Nicolai L. A. 62311 II  
Niculescu D. D. 61786  
Niebuhr M. 62670  
Niederl J. B. 60694  
Niehouse O. L. 61511 II  
Nielsch W. 60727  
Nielsen K. O. 59831, 60773  
Nieth F. 61569  
Niewiadomski C. 61326  
Niggl A. 59950  
Nikuni Z. 63285  
Nilsson K. 60560  
Nilsén A. 62085  
Nimmo C. C. 62643  
Nimz H. 61058  
Ninomiya K. 61559  
Nishi N. 62529  
Nishida K. 63209  
Nishimura Y. 60177  
Nisonoff A. 63318  
Nistor N. 62165  
Nitsche R. 62800  
Nitschke G. 63191  
Nix J. S. 62020  
Nobles W. L. 60979  
Nolla J. M. 62803  
Nomoto O. 60310  
Nomura S. 60029  
Nomura S. 62237  
Nomura T. 62953  
Nomura Y. 60884  
Nonaka Y. 61154  
Norcross A. S. 60806  
Norman E. B. 63143  
Normant H. 60864  
Norris C. B. 62810  
Norris H. D. 62352 II  
Norriah R. G. 60209  
Nottebohm L. C. 63230 II  
Novák L. 61101  
Novak L. J. 62102 II  
Novák M. 61053  
Nozaki T. 60586  
Nozato R. 60174  
Nürnberg K. 61562  
Nursten H. E. 63254  
Nychka H. R. 61999 II
- Oakes V. 60990  
Obata Y. 62750  
Oberbach J. 61794  
Obloja P. 62365  
O'Callaghan J. R. 62590  
Ochial Y. 61653  
O'Donnell T. A. 60554  
Oehme F. 59946  
Oel H. J. 60112  
Oelschläger H. 60928  
Oerliu S. 61004  
Öffe H. A. 61993 II, 61994 II  
O'Flynn D. J. 63168 II
- O'Gara W. 63121  
Ogata H. 59832  
Ogata I. 62929  
Ogura I. 61066  
Ohashi M. 59912  
Ohashi S. 60400  
Ohata Y. 61349  
Ohta N. 61853  
Ohtsuki T. 61589  
Okabe H. 60267  
Okada A. 61423  
Okajima S. 63038, 63192  
Okamoto G. 60533  
Okamoto H. 63089  
Okano S. 61451—61154  
Okawara M. 60848  
Okawara R. 61012  
Oki S. 59832  
Okubo M. 62522  
Okuda S. 61107, 61108  
Okuda T. 61144  
Okumura H. 60994—60996  
Okumura K. 61123  
Okura T. 60533  
Oldenburg F. 62675  
Olesen M. C. 59831  
Omori K. 60503  
O'Neill F. W. 63158 II  
Ong Sin Poen 63148  
Ono H. 62522  
Onstoff E. I. 60608  
Oosterloo G. 60940  
Opavsky W. 62827  
Opfermann A. C. J. 62013 II  
Oppenheim A. K. 61180  
Orădeanu T. 63134  
Orazi O. O. 61127, 61128  
O'Reilly E. J. 60945  
Orfield H. M. 61262 II  
Oriani R. A. 60140  
Orlicki J. 62737  
Orlowski J. 60861, 61845  
Orr R. L. 60125  
Ortiz Perez J. 62453  
Osiecki J. 61131  
Osken H. 62847  
Östberg K. 63074  
Otey M. C. 61136  
Ott D. G. 59866  
Ott J. B. 60528  
Ottawa N. 60876  
Otto J. A. 62076 II  
Owada K. 61423  
Owen C. J. 61639 II
- Pace H. A. 62901 II  
Pacovsky J. 60520  
Page J. M. 62622  
Pagh-Rasmussen L. 62549  
Pahl M. 59850, 59851  
Paker E. 62835  
Palát K. 60921  
Paleček M. 60627  
Palermi F. M. 61133  
Palit S. R. 63308, 63309  
Pallos L. 61162, 63183  
Palmqvist S. 61691  
Palumbo M. 62296, 62297  
Pammer E. 60403
- Pamula A. 62233  
Panchhurst M. H. 60316  
Pandya K. C. 60917  
Pandya R. K. 60917  
Papadakis M. 61761  
Papež I. 61964  
Parab N. K. 59933  
Parikh J. R. 61160  
Parish D. J. 60287  
Park W. R. R. 62932  
Parker E. R. 60812  
Parker R. 61668  
Parker W. E. 60712  
Parkinson D. H. 60120  
Parks A. S. 62337 II  
Parks W. G. 59796  
Parravano G. 60042  
Parry E. 60003  
Parsons J. W. 62342 II  
Parsons W. F. 61743 II  
Parton J. E. 61609  
Passino H. J. 62863 II  
Patal S. 60944  
Pátek K. 60024  
Patel D. 61092  
Patak B. 61117  
Patnaik B. K. 62110  
Patterson D. 60137  
Pattison D. B. 61953 II  
Patton S. 62708  
Patwardhan N. K. 61671  
Pauckner W. 61169  
Paul F. 62569  
Paul R. C. 60323  
Paul S. D. 60614  
Paul P. L. 62331 II  
Paulsen G. C. 61385  
Pausacker K. H. 60936  
Pavlovic R. 60602  
Pawłowski S. 61682  
Paxton M. K. 62786 II  
Payne K. 62032  
Paynter H. M. 61208  
Pearl I. 63103  
Pearlman M. B. 61924 II  
Pearson W. B. 60056 K  
Pecháčková V. 62779 K  
Pecok R. L. 60419  
Pedley J. B. 60129  
Peeso J. B. 62346 II  
Pegoraro M. 62397  
Pellerano S. A. 62076 II  
Pellizzer R. 60504  
Pellow J. K. 61573  
Pelt A. 60446  
Peltier R. 61793  
Penneman R. A. 60195  
Penzel E. 60170  
Peperle W. 60147  
Percheron F. 61097  
Peres A. 60334  
Pérez Rodriguez M. 59980  
Peri J. B. 62469  
Perlusz T. 62770  
Permingeat F. 60469  
Perold G. W. 60685  
Perpar M. 61964  
Perrin R. M. S. 60523  
Perrini V. 60920  
Perron Y. 61133  
Perrot R. 60184, 60415
- Persch W. 61972 II, 61973 II  
Persoz B. 62805  
Peryam D. R. 62600  
Pessolano A. A. 61003  
Péter F. 60659, 63187  
Peter W. 59880  
Peters T. J. 62357 II  
Petersen E. E. 62190  
Petersen S. 61974 II  
Petraşcu S. 62037  
Petrdlik M. 61503  
Petree M. C. 63319  
Petříček D. 61053  
Petrov H. G. 61458  
Petrow V. 60927, 61092, 61095  
Petrucchi S. 60328  
Petschar H. 61617 II  
Peynichou J. 62836  
Pfanzer H. 60976  
Pfeifer S. 61956  
Pfirsche J. 61919 II  
Pfister H. 59968  
Pfleger R. 61002  
Pfordte K. 60862  
Pfrengle O. 62104 II  
Phelps W. C. 60329  
Philibert-Bigou J. 61065  
Phillip J. R. 59998  
Philipp H. R. 60036  
Phillips B. 60957  
Phillips J. G. 60443  
Piatkowski K. 61068  
Pizzo D. 62028, 62055, 62056  
Piche L. 60137  
Pickhardt H. 61801  
Pidoux G. 62504  
Pietra S. 60963  
Pietrowsky P. 60175  
Pietruck C. 62104 II  
Pietrzyk K. 63118  
Pietsch H. 60270  
Pietsch H. 62878 II  
Pietsch R. 60574  
Pietz P. 62685  
Pigot G. 62762  
Pijanowski E. 62661  
Pillay P. P. 60793  
Pilniak W. 61229  
Pinchbeck P. H. 61184  
Pines H. 60905  
Pire J. 61366  
Pirtéa T. I. 60622  
Pisecký J. 60319  
Piselli F. 61762  
Pitzer K. S. 60067  
Plátek J. 60791  
Plath E. 62936  
Platone E. 62629  
Platteau J. C. 60127  
Ploi W. 62818  
Pluvinae P. 59837  
Podschus E. 63013 II  
Poehlmann H. 61388  
Polak F. 62539  
Polanyi J. C. 60268  
Poldervaart A. 60484  
Polgar N. 61166  
Pollack R. L. 62647  
Pomianowski M. 62388
- Pommer H. 60902  
Poole J. B. le 63140  
Pooley R. W. 62905 II  
Pope G. A. 61637 II  
Popkin A. H. 62861 II  
Popov A. I. 60863  
Popovici P. 61713  
Popp F. D. 60982  
Popper F. 61184  
Popper P. 59969  
Porter N. T. 59826  
Porter E. S. 61453  
Potnatz H. A. 60440  
Poulsen B. L. 62260  
Poulson R. E. 59928  
Powell D. C. 62840  
Powell R. W. 60074  
Powell W. H. 61672  
Powers D. H. 62093  
Prakash D. 60511  
Prasad B. 60317  
Pratt S. S. 61737  
Praisnitz J. M. 61217  
Preddy W. S. 61370  
Preisler H. S. 61354  
Preislinger S. 62106 II  
Prelog V. 61132  
Preyner J. 61022  
Přibil R. 60556  
Price A. H. 60088  
Price F. P. 63289  
Prien C. H. 62180  
Priestley L. J. 60631  
Procházka J. 60711  
Protiva M. 61101  
Przibram K. 60019  
Puchałka K. 60728  
Pultar F. 61267  
Pungor E. 60555  
Puranik P. G. 59882  
Purdy M. B. 60581  
Purnell J. H. 60208  
Pusch J. 62700  
Pyyvelde A. van 62061  
Pyszora H. 59903  
Pytlak S. 62386
- Qayyum M. A. 60644  
Quick R. H. 63080, 63081  
Quincey P. G. 60141  
Quinkert G. 61125, 61126  
Quitt P. 61149  
Quitzsch K. 63282
- Rach P. 62519  
Rachfal S. 62232  
Radányi G. 61812  
Radema L. 62705  
Raacke B. 61913 II  
Rageau J. 62033  
Raidmaa K. 62185  
Rainbow C. 62557  
Rajadurai S. 61109, 61119  
Rajagopalan K. S. 61940  
Rálek M. 60802  
Rama Char T. L. 61940  
Ramadas Rao U. 61100, 61110  
Ramakrishnan C. V. 62416
- Ramirez F.  
Ramen D.  
Ramsey R.  
Rana G. M.  
Randall M.  
Randin M.  
Raney B.  
Rao B. S.  
Rao D. S.  
Rao M. R.  
Rao M. R.  
Rao P. V.  
Rao S. V.  
Rapon W.  
Rashbrook  
Rau E. I.  
Rauch G.  
Rauh C.  
Rawlings  
Ray P. 59  
Ray P.  
Raynes I.  
Raynor.  
60176  
Reast N.  
Reck R.  
Reeber R.  
Reece M.  
Reed R. I.  
Reed T. M.  
Reents A.  
Rees H.  
Reeves I.  
Rehberg C.  
Reich I.  
Reichel  
Reichert  
Reichstein  
Reid C.  
Reinhardt  
Reitan A.  
Rembarz  
Rembold  
Renegar  
Renner I.  
Renzi L.  
Rérat C.  
Resnick  
Respaud  
Reszke  
Reuther  
Revell F.  
Revelo F.  
Rex W.  
Rhodes  
Riboldi  
Ricciuti  
Riccoboni  
Richard  
Richards  
Richards  
Richards  
Rainbow C.  
Richter  
Richter  
Rick C.  
Rickenb  
61139  
Riegel G.  
Riel R.  
Rieman  
Riemsch



Авторский указатель

- le 63102  
le 63140  
62905 II  
61637 II  
H. 62304 II  
60863  
61713  
60982  
1184  
9969  
59820  
61450  
A. 60440  
62260  
59920  
62840  
60074  
61672  
62001  
0511  
317  
61737  
A. 61217  
61370  
61354  
62104 II  
32  
1022  
56  
0088  
3289  
62180  
60681  
60714  
101  
60019  
60728  
667  
555  
59802  
60581  
60200  
00  
van 6260  
9903  
6  
60646  
080, 6300  
60141  
125, 6113  
282  
60646  
080, 6300  
60141  
125, 6113  
282  
S. 61340  
L. 61500  
J. 61100  
C. V.
- Ramirez F. 61032  
Ramadan H. E. 61923 II  
Ramey R. B. 61880 II  
Rana G. M. 60648  
Randall E. R. 62559  
Randin M. 60197  
Raney B. B. 61641 II  
Rao B. S. 62957  
Rao D. S. 60793  
Rao M. R. 61644  
Rao M. R. A. 61497  
Rao P. V. N. 62190  
Rao S. V. 62761  
Rapon W. H. 63090  
Rashbrook R. B. 61062  
Rau E. L. 61457  
Rauch G. H. 62649  
Rauh C. A. 61532 II  
Rawlings F. N. 62506  
Ray P. 59799  
Ray P. 60408  
Raynes B. C. 61642 II  
Raynor G. V. 59990, 60176  
Reast N. 61346  
Reck K. A. 61891 II  
Reeber R. 60894  
Reece M. P. 60764  
Reed R. I. 60315  
Reed T. M., III. 60698  
Reents A. C. 61402 II  
Rees H. V. 62702  
Reeves L. W. 59930  
Rehberg C. E. 62868 II  
Reich I. M. 62794 II  
Reichel H. 63051 II  
Reichert R. 59801  
Reichstein T. 61085  
Reid C. 59886  
Reinhardt G. 61610  
Reitan A. 59884  
Rembarz G. 61059  
Rembold H. 60870  
Renegar G. T. 63140  
Renner K. C. 60420  
Renzi L. 60959  
Rérat C. 59955  
Resnick W. 61212  
Respaud M. T. 59940  
Reszke F. 63047 II  
Reuther H. 60236, 62954  
Revell K. S. 60761  
Revelo M. A. 62024  
Rex W. A. 62309 II  
Rhodes A. 62358 II  
Riboldi G. 61601  
Ricciuti C. 62647  
Riccoboni L. 61308  
Richard C. 61954  
Richards R. N. 61051  
Richards G. E. 59924  
Richardson J. F. 61206  
Richter F. 59806  
Richter H. 60080  
Richter H. 62003 II  
Rick C. E. 61528 II  
Rickenbacher H. R. 61139  
Riegel G. W. 62515 II  
Riel R. R. 62704  
Rietman W., III. 60719  
Riemschneider R. 60910
- Rieth K. 61600 II  
Rigole W. 60307  
Riley E. C. 61419  
Riley J. P. 60535  
Riley R. W. 63122  
Ristić M. 61723  
Ritchie C. D. 60942  
Rivlin V. G. 60850  
Roach A. G. 60275  
Roast C. A. 61674  
Robbins B. H. 61396  
Roberts J. P. 59996  
Roberts L. M. 60120  
Robertson A. 61076  
Robertson N. C. 61895 II  
Robillard A. 60624  
Robin J. 59863  
Robinson G. W. 59870  
Robinson P. L. 60429, 60431  
Robtelsky M. 60416—60417  
Roček J. 60852  
Rochas P. 63195  
Rochow E. G. 61025  
Röck H. 60145  
Rozdiewicz W. 61022  
Roedig A. 60865, 62063 II  
Roehm J. M. 62846  
Roelen O. 61904 II  
Roger P. 59800  
Rogers C. E. 63099  
Rogers C. N. 63081  
Rogers D. T. 62345 II  
Rogers G. T. 60277, 60397  
Rogowski F. 59857  
Rogozinski J. 61549 II  
Rohrer C. S. 60255  
Rohrich M. 62619, 62623  
Roldán Gonzalez L. 59980  
Rolland C. C. 61896 II  
Romain P. 60425, 60437  
Romanoff M. 61312  
Romo L. A. 60512  
Romováček J. 62179  
Romováčková H. 62179  
Rony L. J. 63179  
Rooney R. C. 60668  
Roos H. 61919 II  
Roos J. B. 62435  
Ropp W. S. 62074 II  
Roppongi A. 62163  
Rösch M. 62467  
Rose A. J. 59955  
Rosell R. A. 60722  
Rosen I. 61046  
Rosenbaum E. 62954  
Rosenberg A. 59904  
Rosenbloom W. J. 61618 II  
Rosenkrunc O. 60500  
Rosner T. 63041  
Rossi G. 62672  
Rossotti H. 59913  
Rostock H. 61121  
Rostoker W. 60340  
Roth H. H. 61707 II  
Roth L. J. 61011  
Roth R. 60387  
Rothhardt L. 60311  
Rothschild W. G. 60279
- Roubault M. 60486  
Roudier A. 62371  
Rousselle G. 62841  
Rout M. K. 62110  
Rowe E. H. 60775  
Roy R. 59974, 60512  
Roy S. M. 62132  
Roy T. K. 61539 II  
Roy Chaudhury P. 63283  
Royen A. H. H. van 63152  
Royer R. 61656  
Rozgaj S. 61650  
Rózsa P. 61967  
Rubens L. C. 62862 II  
Rubinic L. 61344  
Ruddlesden S. N. 59969  
Rudy D. D. 61903 II  
Rue J. D. 63084  
Rüegg R. 62774  
Ruemele T. 62087  
Runde R. E. 59926  
Rundel W. 60867  
Runowska J. 62645  
Ruppel R. F. 62024  
Ruprych M. 61501  
Ruschig H. 61982 II  
Rushton J. H. 61195  
Russell E. D. B. 61677  
Rutgers A. J. 60307  
Ružička L. 60559  
Ryan A. S. 62370  
Ryan J. A. 60410  
Ryan P. 60526  
Ryan T. G. 60452  
Ryba F. 62766  
Rybicki Z. 63047 II  
Rydon H. N. 60990
- S  
Sabadoš D. 62690  
Sachanen A. N. 62363 II  
Sack H. 62880 II  
Sackmann H. 60185  
Šafařík L. 61968  
Safee W. W. 61593  
Sage B. H. 60204  
Sagel K. 60325  
Saha N. G. 63308, 63309  
Saika A. 59929  
Saito M. 60854  
Saito N. 60098  
Saito N. 61709  
Saito Y. 62598  
Saitow A. 61025  
Saji T. 61567  
Sakaguchi T. 60739  
Sakamoto M. 60948  
Sakamura S. 62750  
Sakurai H. 61847  
Sakurai Y. 61123  
Sălceanu C. 60772  
Saldarriaga A. 62024  
Salkowski H. 61995 II  
Salonen K. 60219  
Salvadori L. 60457  
Sampath S. 61564  
Sams J. E. 61738  
Sanada Y. 62135  
Sanborn E. N. 61436  
Sanborn W. E. 61510 II  
Sanderson T. F. 61925 II  
Sandri G. 60687, 60734
- Sands F. W. 61428  
Sanlaville J. 61225  
Sant B. R. 60638, 60639  
Sanuki H. 63205  
Sanyal N. K. 60128  
Sapoznikova K. 62629  
Sargent R. 60719  
Sarkar G. G. 62149  
Sasaki K. 61559  
Sasin M. 61024  
Sass R. L. 59970  
Sato K. 62956  
Sato T. R. 60289  
Satoda I. 60994—60996  
Saucy G. 62774  
Saurel J. 60061  
Sauter D. H. 62140  
Sauter E. 61862 II  
Savidan L. 62457  
Sawada S. 60048  
Sawaragi Y. 60770, 61287  
Sawicki E. 60730  
Saxena R. P. 61718  
Saynisch F. 61427  
Scaffe D. B. 60411  
Scales H. B. 61379  
Scatturin V. 59849  
Schaaf H. 60185  
Schaaf S. 61014  
Schaal W. 60434  
Schade H. 62633  
Schaefer F. C. 61936 II  
Schäfer E. 62349 II  
Schäfer O. 62211 II  
Schäfer W. 61940 II  
Schäfer W. 62830, 62851, 62855  
Schanzer W. 62278  
Scharmann L. R. 62308 II  
Scharmann W. G. 62308 II  
Schaub F. 61547 II  
Scheibe G. 60273  
Scheid L. J. 63123  
Schenck M. 62003 II  
Schenk P. W. 60398  
Scherberger R. F. 61419  
Schliddknecht C. E. 62871 II  
Schinz H. 61073  
Schirp H. 61913 II  
Schmeisser M. 60403, 60406  
Schmeisser M. 61526 II  
Schmidlin J

Авторский указатель

- Shamalingar M. 60715  
Shandahan G. J. 62032  
Sharma B. 60658, 60713  
Sharp D. W. A. 60423  
Sharpe M. E. 62711  
Shaw B. L. 60432  
Shaw J. E. 61473 II  
Sheehan G. M. 62971 II  
Sheets W. D. 71390  
Scheffler F. W. 62844  
Shelley J. P. 62968 II  
Shen L. M. C. 61155  
Shephard J. 62740  
Shepherd G. R. L. 62320 II  
Sheppard N. 59907  
Sherman D. 63144  
Sherwood A. M. 60468  
Sherwood P. W. 62912  
Shibata I. 60999  
Shibata S. 59858, 59975  
Shibata S. 60655  
Shibata S. 61165  
Shibukawa T. 63274  
Shigematsu T. 60655  
Shimizu S. 61064  
Shimura Y. 59871  
Shine H. J. 60720  
Shioiri H. 62641  
Shirasaki T. 59967  
Shriad H. 60382  
Shopee C. W. 61171  
Short E. M. 60812  
Short F. W. 60984, 60985, 62001 II  
Shrimpton D. H. 62740  
Shriner R. L. 60955  
Shropshire E. Y. 62067 II  
Shryne T. M. 60835  
Shudo K. 62763  
Shulman G. 62343 II  
Shuzui K. 62536  
Sibert M. E. 61642 II  
Sidey J. L. 63248  
Siekierski S. 60106  
Stelaff H. 62749  
Signouret J. B. 62353 II  
Sikora J. 61755  
Silbert L. S. 60708  
Silman H. 61571  
Šimek J. 60559  
Simmons J. D. 61369  
Simon A. 59888, 59889  
Simon E. 62972 II  
Simon R. H. 62950  
Simon W. 60717  
Simonyi I. 61015  
Simpson R. W. 61378  
Sims A. P. 60103  
Šimulytė E. 60010  
Singh G. 60323  
Singh J. P. 62060  
Singleterry C. R. 62412  
Singleton R. H. 61529 II  
Siniansky W. 61685  
Sippell K. W. 61569  
Sisco W. E. 61898 II  
Sities R. 60935  
Sitkiewicz J. 62038  
Sjöström C. G. E. 62514 II  
Skalický J. 61367  
Skelly J. J. 61179  
Skilbreid O. 60773  
Skinner H. A. 60129  
Skrinde R. T. 61384  
Skrzypek M. 60424  
Skwirzynski J. K. 61600  
Slater J. 63280  
Slávik I. 63070  
Slávoacă I. 61657, 61664  
Slichter W. P. 63264  
Smales A. A. 60459  
Small R. W. H. 60761  
Smith A. J. 59820  
Smith A. L. 62958  
Smith B. 62186  
Smith E. 60879  
Smith F. 60148  
Smith G. A. 62676  
Smith G. J. 62663  
Smith H. 62347 II  
Smith J. C. 60887  
Smith J. M. 60111  
Smith J. R. 61680  
Smith K. N. 62704  
Smith L. 62409  
Smith N. J. 61291 II  
Smith W. L. 61931 II  
Smith W. M. 62820  
Smolef I. 59785  
Smotlacha M. 62655  
Smutz M. 61502  
Snedden W. 60315  
Snell A. H. 59823  
Snell R. L. 60720  
Snelling N. J. 60505  
Snyman J. M. 60685  
Sobin B. A. 61134  
Sobótka W. 61005  
Sobue H. 63262  
Sodhi J. S. 62850  
Soffer M. D. 60914  
Sokol F. 60754  
Sokołowska T. 60880  
Soliday A. J. 61975 II  
Solomiansky M. 61212  
Solomon A. K. 60755  
Solomon L. 61685  
Solomons C. 60144  
Soloway S. 60832  
Soma T. 60515  
Sommer L. H. 61902 II  
Sookne A. M. 63202  
Souček M. 63147  
Soustelle J. 62081  
Sova V. 62516  
Sozzi J. A. 60694  
Spadaro J. J. 62411  
Spaeth C. P. 61887 II  
Spänig H. 61997 II  
Spanyár P. 62603  
Späth W. 62807  
Specht H. 62527  
Spedding F. H. 61502  
Spencer C. F. 61129  
Spicher G. 62617  
Spingler H. 61096  
Spivack J. D. 62482 II  
Šponar J. 63271  
Sponer H. 59865  
Springall H. D. 60141  
Spurr R. A. 59875  
Sreenivasan B. 62445  
Srikant 60768  
Staalduine D. 62059  
Stacey M. 61161  
Stachel A. 61972 II  
Stadler P. A. 61073  
Staehle H. C. 62119 II  
Stalego C. J. 61745 II  
Stammer C. H. 61129  
Stan I. 61753  
Standart G. 60803  
Štaněš J. 61053  
Stansby M. E. 62762  
Stanton G. W. 63020  
Staritzky E. 60195  
Starkman E. S. 62294  
Starnes O. 62045  
Staronka B. 61142  
Stasiński W. 63116  
Statbam K. W. 63184  
Staudé H. 60303, 60305  
Stauffacher D. 61100  
Steacle E. W. R. 60267  
Stedman D. F. 62484 II  
Steer D. C. 61224  
Stefănescu I. 62164, 62165  
Stegemann J. 62619  
Steiger N. 62006 II  
Stein R. S. 63288, 63290  
Stein W. 61864 II, 61913 II  
Steinrath H. 61300  
Steitz A. 62584 II  
Štelcl J. 60482  
Štěpánková V. 60716  
Stephan H. 62620  
Stephan K. 61211  
Stephens F. M. 61456  
Stephens V. C. 60979  
Stephenson O. 60927  
Stërba M. 62039  
Stern D. R. 61563  
Stern K. H. 60382  
Stern T. W. 60468  
Sternling C. V. 61180  
Stevens B. 59867  
Stevens T. E. 61071  
Stewart C. M. 62368  
Stieff L. R. 60468  
Stieger G. 62879 II  
Sties B. 62688  
Stigmark L. 60747  
Stock D. I. 60327  
Stöckli A. 62555  
Stockman L. 63074  
Stoddard E. A. 61882 II  
Stoehr R. G. 63220  
Stokes R. H. 60653  
Stoops F. D. 61292 II  
Storch H. H. 62268  
Storck G. 61073  
Storey I. F. 62042  
Strain H. H. 60289  
Straschill M. 61572  
Strauss W. 60227  
Streckebach E. 61553  
Stromquist D. M. 61402 II  
Strong H. M. 61818 II  
Strubell W. 60908  
Strüker K. 62937  
Struelens H. 60202, 62628  
Strunk-Lichtenberg G. 60051  
Subbaram M. R. 62448  
Subrahmanya R. S. 60366  
Subrahmanyam V. V. R. 62420  
Sudds R. H. 62031  
Sugarman N. 59826  
Sugden T. M. 60235  
Sugishita N. 60647  
Sulich J. 62124 II  
Sullivan F. A. V. 61938 II  
Sullivan M. J. 60984, 60985, 62001 II  
Sullivan R. J. 62021  
Šumanović K. 60562  
Sunahara Y. 60770  
Sundaramma K. 59923  
Suquet P. 60386  
Sur B. 60433  
Surrey A. R. 62002 II  
Suryan G. 59923  
Susi H. 60712  
Sutherland L. H. 61896 II  
Sutš J. 62771  
Suttle H. K. 61192  
Sutton J. R. 60063, 60117  
Sutton L. E. 59932  
Suzuki A. 60739  
Suzuki M. 62237  
Suzuki T. 61653  
Svršek V. 61837  
Swabb L. E. 62311 II  
Swaminathan S. 61988 II, 62008 II  
Swanson C. E. 61631 II  
Sweeny N. P. 60255  
Sweet T. R. 60435  
Sweetser S. B. 62323 II, 62324 II  
Swern D. 60708, 60712  
Swett L. R. 61006  
Swineford A. 60517  
Swinehart D. F. 60418  
Swizza E. 62640  
Swope H. G. 61463  
Sychy H. 63013 II  
Sydow H. 61553 II  
Sykes E. C. 62802  
Synek L. 60643  
Szabo P. 62298  
Szabó Z. 60650  
Szczezanik R. 62169  
Szczeputa J. 62754  
Szczeputa W. 62754  
Szepeszy A. 61961  
Szkibik C. 62214  
Szmant H. H. 59908  
Szpliewicz A. 62191  
Szulc J. 62496  
Szumer A. Z. 61078  
T  
Tabibian R. M. 60385  
Tabor W. J. 59921  
Taborski A. 62737  
Taft E. A. 60036, 60392  
Taguchi K. 60739  
Taguchi T. 61146  
Taguchi Y. 60587  
Takahashi Y. 61208  
Takanen L. 60219  
Takatani T. 59935  
Takatori M. 60954  
Takayama Y. 63030  
Takayanagi M. 63292  
Takekoshi R. 59832  
Takemoto T. 61063  
Talaty E. R. 60347  
Talling J. F. 60541  
Tamelen E. E. 61076  
Tamm C. D. 61085  
Tamura S. 62641  
Tanaka K. 60836  
Tanaka M. 60575  
Tanaka T. 61768  
Tang Au-chin 63320  
Tapley R. G. 62023  
Tappel A. L. 62760  
Tarama K. 60046  
Tarnoski P. T. 61540 II  
Tarr H. L. A. 62759  
Taschner E. 60880  
Tatsumi S. 61144  
Tatwawadi S. V. 60584, 60617  
Taube H. 60216  
Taubert A. 61660  
Tauer K. J. 60151  
Taylor C. M. 61377  
Taylor D. A. H. 60467  
Taylor H. D. 61133  
Taylor J. H. 61070  
Taylor K. N. R. 60462  
Taylor N. F. 61080  
Taylor T. I. 61257 II  
Tebbens B. D. 61430  
Teeters W. O. 62883 II  
Tegge G. 62486  
Te Grotenhuis T. A. 63011 II, 63012 II  
Tellez-Plasencia H. 60293  
Temperley H. N. V. 60060  
Tendick F. H. 60985  
Tenescu I. S. 63071  
Tentulescu D. 61718  
Tenzler K. 63113  
Teranishi S. 60046  
Ternes H. 61300  
Terres E. 62188  
Terrier P. 61764  
Teschner G. 63176 II  
Testa E. 60986  
Teupel M. 60303  
Tewes G. 62829  
Tezuka N. 62536  
Tezuka T. 61859  
Thatcher D. N. 60911  
Theander O. 61052  
Theodoropoulos D. 61110  
They R. 62408  
Thibaut E. 60084  
Thibaut M. 62817  
Thieulin G. 62863  
Thilo E. 60401  
Thinius K. 62822  
Thi Thuan S. L. 60401  
Thode H. G. 60108  
Thoma R. E. 60186  
Thomas B. W. 62210  
Thomas D. G. 60373



# Авторский указатель

59935  
60054  
63030  
63292  
59832  
61003  
60347  
60541  
61076  
61085  
62641  
60836  
60575  
61768  
63320  
62023  
62760  
60046  
61540 II  
62751  
60889  
1144  
616  
1660  
60151  
61377  
H. 60017  
61130  
61076  
R. 60022  
61099  
61257 II  
61430  
62893 II  
36  
s. T. A.  
6012 II  
a. H.  
N. V.  
H. 60061  
071  
61713  
113  
60046  
800  
8  
64  
3176 II  
903  
29  
636  
53  
N. 60018  
1052  
D. 61118  
84  
317  
62683  
22  
L. 60018  
6108  
60186  
7. 6221  
60373

Thomas E. E. 63145  
Thomas E. J. 62996  
Thomas F. W. 62972 II  
Thomas J. 61960  
Thomas J. F. 61436  
Thomas S. B. 62681  
Thome-Johannessen O. 61353  
Thompson D. W. 61224  
Thompson H. C. 62898 II  
Thompson H. W. 59897, 59910  
Thompson N. J. 61293 II  
Thompson P. E. 62808  
Thompson R. B. 62889 II  
Thompson S. G. 61467  
Thompson W. R. 62180  
Thorn J. P. 62319 II  
Thorne R. S. W. 62554  
Thornley E. R. 63002  
Thornton D. W. 59918  
Thyagarajan B. S. 61167  
Tiers G. V. D. 59927  
Tilak B. D. 60974  
Tilleard D. L. 62951  
Timell T. E. 63088, 63110  
Timroth I. 62713  
Tinley E. H. 60565  
Tiroulet J. 60729  
Tirtiaux R. 62353 II  
Tisler M. 61007  
Tissot Van Patot J. 60222  
Titzenthaler E. 61883 II  
Tivey D. J. 60915  
Tobin N. R. 62986  
Todd A. 60855 K  
Todd G. 60003  
Todd M. N. 59885  
Todd W. D. 62820  
Toel K. 60576  
Toivonen N. J. 61070  
Tokar G. 61015  
Tokarski Z. 61699  
Toland W. G. 61915 II  
Toldy L. 60970  
Tollenaar D. 63152  
Tolley G. 59797  
Toman M. 62039  
Tomes L. A. 60376  
Tomishima Y. 59988  
Tomita K. 59922  
Tomita Y. 61168  
Tomizawa S. 61653  
Tommila E. 60219  
Tomoeda M. 61146  
Tomonari T. 61828  
Török L. 61543  
Torricelli G. 62458  
Tóth K. 60650  
Toth M. J. 61247 II  
Toubol V. 62415, 62686  
Tozer B. A. 59856  
Traiter M. 60705  
Traynard P. 63082  
Trdlička Z. 60500  
Treuhart M. A. 61631 II  
Tribuno C. 59834  
Trischmann H. 60882  
Trisler J. C. 60720  
Tröger H. 63153  
Trommler H. 61286

Trompette J. 60004  
Tronnier H. 62096  
Troskolański A. T. 61279  
Truchlik Š. 61027  
Tscharnier C. 61122  
Tschertner F. 62188  
Tschuchanow S. F. 62199  
Tsoucaris G. 59955  
Tsubomura H. 59846  
Tsuchida R. 59871, 59873, 59882  
Tsuda K. 61088  
Tsuda Y. 63034  
Tsukuda T. 62224  
Tsuneoka Y. 59832  
Tsuruta T. 63313, 63315  
Tutsumi S. 62230  
Tsuyama S. 63038  
Tunis W. D. 62031  
Turco A. 59849  
Turner A. F. 61008  
Turner B. M. 61439  
Tuszyński W. 61710  
Tuttle G. N. 61734  
Tuttle O. F. 60188  
Tweet O. 62950  
Tyler L. J. 62958  
Tyree J. T. 62102 II  
Tyrer F. H. 61424  
Tyrrell H. J. V. 60411  
Tyson C. W. 61554 II  
Tyzack C. 59990

## U

Uduba H. V. K. 61564  
Ueberwasser H. 61077  
Uedaira H. 63209  
Uehlinger H. P. 61085  
Ueki T. 61423  
Ueyama K. 61181  
Ugi I. 60827  
Unterzaucher J. 60690  
Urahata T. 63207  
Uras 60529  
Urbánková-Krausová Z. 60520  
Urbański T. 61005  
Urey H. C. 60448  
Urion M. E. 62551  
Ursell H. D. 59949  
Usseglio-Tomasset L. 62564  
Uzarewicz A. 61067

## V

Vacca G. N. 62998  
Vaculny M. 61009  
Vágó G. 63239  
Valdya V. G. 59941, 59942  
Valcha J. 60620  
Valcha Z. 60500, 60603  
Vallaud A. 61433  
Valleau J. P. 60065  
Valoušek S. 61758  
Valsan A. P. 62761  
Van Allan J. A. 62122 II  
Vanderbilt B. M. 62319 II  
Vanderwerff W. D. 60964  
Vaniscotte C. 60210  
Vanossi R. 60604  
Van Tiggelen A. 60232

Van Vliet Bacon W. 61355  
Van Wazer J. R. 60400  
Varga J. 62245  
Vargas L. 61431  
Vargha L. 60970, 61061  
Varkey E. T. 60638, 60639, 60793  
Varma P. 62419  
Varon B. E. 61387  
Vašátko J. 62493  
Vaska L. 60430  
Vásquez E. 63060  
Vassel B. 62014 II  
Vassian E. G. 60409  
Vaughan J. 60211  
Večefa M. 60643  
Vedder W. 59909  
Vedlich M. 62703  
Veerman M. E. 61402 II  
Veisseyre R. 62778 K  
Veitch F. P. 62758  
Vejdšek Z. J. 61101  
Vélon P. 62095  
Vener R. E. 61230  
Venkateswarlu P. 59862  
Venkiteswaran M. R. 60974  
Venner H. 61058  
Vergheese C. A. 60768  
Verma M. R. 60614  
Verma R. D. 59862  
Vermeylen A. 60820  
Verschelden P. 60819  
Verseput H. W. 63154  
Vergal 60700  
Vervent G. 62033  
Verzele M. 62949  
Vesely R. 63302  
Veza N. 61754  
Vialard-Goudou A. 61954  
Vickery R. C. 60081  
Vidale R. 59970  
Vidotto L. 61174  
Vigh A. 62492  
Vilkas M. 61069  
Villa L. 60421  
Villemey L. 61507 II  
Villotti R. 61087  
Vilsmeyer A. 61948 II  
Višćakas J. 60010  
Visor F. C. 62071 II  
Viswanathan R. 61564  
Vleeschauwer A. 62662, 62698  
Volnescu M. 61004  
Volz K. 61395  
Vos A. 59965  
Voss W. 61875 II  
Votický Z. 61103  
Vrba Č. 60921  
Vriens G. N. 61898 II  
Vučković S. 61331  
Vukov K. 62494

## W

Waals J. H. 60127  
Wada N. 61423  
Wada T. 60576  
Waddey W. E. 62336 II  
Wade R. 61136  
Wadsworth E. 60333

Wagner H. B. 62910  
Wagner H. G. 60233  
Wagner W. 60138  
Wahl O. 62125 II  
Wälichli O. 62384  
Walder E. 61763  
Waldman D. C. 60143  
Waldmann K. 59888, 59889  
Waldmeier K. 63224  
Walkenhorst R. 63061  
Walker G. T. 62086  
Walker R. W. 62341 II  
Walsh T. 60526  
Walsh T. J. 61219  
Walsh W. S. 61428  
Walter E. 62534  
Walter H. A. 62886 II  
Walter K. 62531  
Walter M. 61989 II, 61990 II  
Walter R. I. 60579  
Walther A. 62948  
Walther G. 63240  
Waluga T. 60072  
Wander A. Akt. Ges. 61985  
Wandless A. M. 62136  
Wannagat U. 60399  
Warfield R. W. 63319  
Warhoff E. W. 61084  
Warren G. W. 60681  
Wartburg R. von 60300  
Waser J. 59965  
Washburn W. H. 60683  
Wasserbach T. B. 62341 II  
Watanabe D. 62428  
Watanabe H. 60821  
Watanabe K. 59874  
Watanabe M. 63310  
Waterman H. I. 62295  
Waters W. A. 60850  
Watson J. 62765  
Watson W. F. 62992  
Watt G. W. 60430  
Watt P. R. 61261 II  
Weatherley D. V. 61348  
Weber H. C. 61234 K  
Weber K. 60302  
Webster G. H. 63090  
Webster R. K. 60459  
Weeks R. A. 59997  
Wefers K. 61651  
Wegener D. 62578  
Wegler R. 61900 II, 61940 II  
Wehrle J. J. 61511 II  
Wehrli W. 61947 II  
Wehrmüller J. 61149  
Weikart J. 62323 II  
Weller R. 62582  
Wei Ling 60979  
Weill G. 63270  
Weimer U. 59850, 59851  
Weiner S. 60829  
Weingärtner F. 61584  
Weinstock B. 59894  
Weintraub M. 61183  
Weiss A. 59962  
Weiss F. 59801

Weiss J. 59993  
Weiss R. J. 60151  
Wejner E. 63047 II  
Welch A. J. E. 60135  
Welcher R. P. 61937 II  
Weldon L. H. P. 62825  
Weliky V. S. 61159  
Weller H. 61533 II  
Weller R. I. 60774  
Welterlen J. D. 61696  
Wen Chin-yung 61223  
Wendel G. 60021  
Weniger S. 59860  
Wentzel A. 61542  
Werle E. E. 62421  
Werner W. 62677  
Wessolek R. 62315 II  
Wesson R. W. 61232  
West P. H. 63104  
West T. S. 59803  
Westbrook J. H. 60053  
Westergaard R. 62143  
Westland G. J. 60429  
Westlinning H. 62994  
Westman L. 60946  
Wetsthal R. C. 61414  
Westrum E. F. 60393  
Wettstein A. 61077  
Wettstein R. 63072  
Wever H. 60331  
Weyermüller G. 61355  
Weygand F. 61138  
Whatmough P. 60625  
Wheelock C. E. 62819  
Whetel K. B. 59916  
White A. H. 62704  
White D. E. 59918  
White D. G. 62507  
White R. V. 62352 II  
Whitehead C. W. 61996 II  
Whitehead D. F. 61133  
Whitman F. A. 63086  
Whitmore R. L. 61189  
Whittenberger R. T. 62647  
Whyte D. E. 62950  
Wiberg K. B. 60835  
Wick R. M. 61361 II  
Widiger A. T. 63025  
Wiebenga E. H. 59965  
Wiegand H. 61569  
Wieggers G. A. 59965  
Wieland H. 61418  
Wieland P. 61077  
Wiemann J. 60888  
Wienhaus H. 61083  
Wiesenack R. 62527  
Wikström K. 62085  
Wilczyńska I. 61969  
Wildgrube W. 60971  
Wiles D. R. 60215  
Wiley R. H. 60287  
Wilhelm M. 60831  
Wilke C. R. 61217  
Wilkins R. G. 60214  
Wilkinson G. 59900  
Wilkinson J. R. 62894 II  
Willardson R. K. 60030  
Willart S. 62706  
Willen N. E. F. 61360 II  
Williams B. L. 61933 II  
Williams C. E. 61295 II

- Williams D. 59895  
Williams G. A. 59929  
Williams G. H. 60844  
Williams J. 61949 II  
Williams M. J. G. 60214  
Williams R. L. 61473 II  
Williams R. W. J. 61086  
Williams S. F. 61882 II  
Williamson G. T.  
61909 II  
Williamson H. V.  
62784 II  
Willinger A. 61958  
Willix R. L. S. 59918  
Wills C. J. 63190  
Willmot G. L. 62212 II  
Wilson A. N. 61129  
Wilson H. F. 62067 II  
Wilson J. W. 63087  
Wilson M. 61001  
Wiltchke K. 61009  
Windholz M. 61055  
Winitz M. 61136, 61137  
Winkler H. G. H. 61667  
Winkler L. A. 62336 II  
Winkler O. 61200  
Winkler R. 61491  
Winning C. 62345 II  
Winterer E. 61266  
Wirths G. 61466 II  
Wissler E. H. 61454  
Witkowska A. 60249  
Witte H. 59962  
Wnekowska L. 62170  
Wnukowski W. 62530  
Wodey P. 61945 II  
Wolf M. E. 61160  
Wölfel E. 59962  
Wolfstug U. 59954  
Wolinsky J. 61075  
Wöllner J. 61869 II  
Wolski W. 60248  
Wood E. H. 62894 II  
Wood H. W. 60292  
Wood K. H. 62004 II  
Wood L. J. 62176  
Wood R. A. 61194  
Wood W. D. 61084  
Woodard H. H. 60487  
Woodward C. F. 62647  
Woolf A. A. 61453  
Woolf L. A. 60653  
Woolfson M. M. 59977  
Woolmington K. G.  
60316  
Work L. T. 61231  
Worseck M. 62594  
Wragg i W. R. 60889  
Wrigge F. W.  
61517 II  
Wright E. 60085  
Wright P. 62032  
Wright R. H. 59886  
Wroński M. 60749, 63031  
Wulf H. 63243  
Willenweber K. H.  
62928  
Wunderlich H. 61979 II  
Wurbs A. 61623 II  
Wurm P. 63028  
Wurster W. H. 60234  
Wurziger J. 62434  
Wyckoff H. W. 59951  
Wyluda B. J. 59925  
Wypych W. 61549 II  
Wystrach V. 61879 II  
X  
Xuong N. D. 60983,  
61042  
Y  
Yalkovsky R. 60539  
Yamada K. 62658  
Yamada S. 59873, 59882  
Yamada S. 60999  
Yamagishi K. 60664  
Yamaha M. 59859  
Yamaji K. 61349  
Yamakawa H. 63268  
Yamamoto T. 62255  
Yamamoto Y. 61580,  
61582  
Yanagawa T. 61026  
Yanagida M. 61066  
Yanagiya K. 60841,  
60842  
Yankowski A. A. 63085  
Yarborough V. A. 60681  
Yarwood J. 60762  
Yates P. 60892  
Yee D. Y. 62289  
Yen V. Q. 61042  
Yeoman F. A. 62876 II  
Yilner S. 63074  
Yoder R. E. 61413  
Yokoyama S. 60509  
Yokoyama T. 61197  
Yonan P. K. 60822  
Yonezawa Y. 61287  
Yoshida K. 60609  
Yoshida T. 61599  
Yoshida T. 63018  
Yoshida Y. 62522  
Yoshino I. 63056  
Yoshioka T. 63278  
Young A. 60435  
Young D. W. 62362 II  
Young J. 62793 II  
Young L. 60332  
Young R. W. 62004 II,  
62005 II  
Youse G. H. 63025  
Yovanovitch J. 59994  
Yuge M. 61423  
Yuguchi S. 63310  
Yurugi T. 63286  
Z  
Zacharewicz W. 61067  
Zahn E. 61176  
Zamorský Z. 63302  
Zanardi D. 62040, 62041,  
62044, 62057  
Zanker V. 59880  
Zaremba J. E. 60693  
Zaug H. E. 61006  
Zavarin E. 61072  
Zdanowski A. 61326  
Zdralek B. 62465  
Zeemann F. A. O. G.  
61663  
Zelle K. 62073 II  
Zeiss H. H. 61035  
Zeller P. 62774  
Zeman Z. 61917 II  
Zemansky M. W. 60123  
Zembura Z. 60345  
Zemplén G. 61162, 63183  
Zenitz B. 61102  
Zerweck W. 61995 II  
Zettl M. 63137  
Žezula I. 61394  
Ziegler K. 62860  
Zielinski S. 60250, 60251  
Ziering A. 60967  
Zilske H. 62425  
Zimmerman H. 60815,  
60816  
Zimmermann J. P. 61140,  
61150  
Zimmermann R. 61875 II  
Zimmerschied W. J.  
62325 II  
Zinn W. H. 61289 II  
Zinner G. 60968, 60969  
Zinner H. 61058, 61059  
Ziolecki J. 62739  
Zippel F. 63117  
Zisner T. 61212  
Zobel H. F. 62454  
Zoblan D. 60378  
Zuczek J. 62692  
Zundel G. 61408  
Zuur A. P. 60413  
Zvach J. 61842, 61843  
Zvachová-Huppmannová K. 61843  
Zwieger G. 63212  
Zwilmeyer F. 61953 II  
Zymalkowski F. 6097

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

- Abbott Lab. 62512  
AB Defibrator 63159  
AB Höganäs-Billes-holms  
61534  
AB Isoplex 62908  
AB Rosenblades Patenter  
61251  
Aerojet-General Corp. 62342  
Agfa Akt. Ges. für Photofabrikation 62125  
Air Reduction Co. Inc. 62861  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
61550  
Allied Chemical and Dye Corp.  
61241, 61932, 61999, 62076,  
62883  
Allied Labs, Inc 61987  
Aluminium Co. of America  
62360  
American Celanese Corp. 62871  
American Cyanamid Co. 61510,  
61524, 61879, 61882, 61896,  
61898, 61936-61938, 61975,  
62004, 62005, 62007, 62346,  
62350, 62875, 62971  
American Enka Corp. 63043,  
63044  
American Home Products  
Corp. 61991, 62010  
American Machine & Foundry  
Co. 62787  
American Meat Institute Foundation 62474  
American Meter Co., Inc.  
61291  
American Sisalkraft Corp.  
62900  
American Tobacco Co. 63171  
Amsler Morton Corp. 61706  
André-Camill Fontvielle  
62789  
Armour and Co. 61891, 63259  
Armstrong Cork Co. 62869  
Asal Fabrik biolog. und pharm.  
Präparate Rudolf Hobl.  
61984  
Ashe Labs Ltd 62480  
Atkinson H. J. 61398  
Atlas Powder Co. 62511  
Bachl H. 61260  
Badische Anilin & Soda-Fabrik  
Akt. Ges. 61533, 61557,  
61883, 61885, 61889, 61948,  
61997, 62872, 62893  
Baronetzky E. 61871  
Bauer W. 61807  
Berninger A. 62359  
Berry E. V. 61636  
Bethlehem Steel Co. 61361  
Bierre M. A. 62476  
Birther R. 62214  
Boehringer C. H. Sohn 62073  
Boston Distiller Inc. 62585  
Bottallo F. 62897  
Bousquet L. A. H. 62216  
Brennstoff-Technik G. m. b.  
H. 62215  
Burroughs Wellcome & Co.  
U. S. A., Inc. 61998, 62000  
California Research Corp.  
61914, 61915, 62348  
Canning W. & Co. Ltd 61637  
Carborundum Co. 61705  
Cardox Corp. 62784  
Caron M. H. 61538  
Cassella Farbwerke Mainkur  
Akt. Ges. 61972, 61995  
Celanese Corp. of America 61863  
Centralne Laboratorium Chemiczne Spółdzielnia Pracy  
61918  
Chas. Pfizer & Co., Inc. 61877,  
62071  
Chemical Construction Corp.  
61489, 61537, 61539, 61540,  
61618  
Chemische Fabrik Budenheim  
Akt. Ges. 62104  
Chemische Fabrik Grünau Akt.  
Ges. 63260  
Chemische Werke Albert 62879  
Chemische Werke Hüls Akt.  
Ges. 61910, 62879, 62969  
Chemstrand Corp. 62873  
Chicago Development Corp.  
61640, 61641  
Ciba Akt. Ges. 61916, 61946,  
61950, 61952, 61978  
Cie Française des Matières  
Colorantes 61945, 63258  
Cie Générale de Construction  
de Fours 62338  
Cie des Intérêts Textiles 62908  
Colgate-Palmolive Co. 62103,  
62782  
Columbia, Ribbon & Carbon  
Manufacturing Co., Inc.  
63172  
Commonwealth Engineering Co.  
62102, 63049  
Cornu C. E. 62907  
Croroley H. L. & Co., Inc.  
61536  
Crucible Steel Co. of America  
61535



Daimler-Benz Akt. Ges. 62349  
 Dehydtag Deutsche Hydrier-  
 werke G. m. b. H. 61980  
 Delyannis A. 61627  
 Demag-Elektrometallurgie G.  
 m. b. H. 61617  
 De Nora O. 61616  
 Dérivés Résiniques et Terpé-  
 niques 62065  
 Deutsche Erdöl Akt. Ges.  
 61553  
 Deutsche Gold- und Silber-  
 Scheideanstalt vormals Ro-  
 essler 63228  
 Diamond Alkali Co. 61487  
 Dietlen O. 63161  
 Dorr-Oliver Inc. 61401  
 Dow Chemical Co. 61362,  
 61707, 61924, 62072, 62862,  
 62881, 62895  
 Dow Corning Corp. 61902  
 Duberos R. 62479  
 Du Pont de Nemours E. I.  
 and Co. 61528, 61887, 61894,  
 61903, 61920, 61953, 62099,  
 62316, 62870, 62877, 63050,  
 63168, 63227  
 Eastman Kodak Co. 61743,  
 61949, 62119, 62122, 62874,  
 62891, 62892  
 Eli Lilly and Co. 61996  
 Esso Research and Enginee-  
 ring Co. 62302, 62303, 62305,  
 62308—62313, 62317, 62319,  
 62320, 62323, 62324, 62326,  
 62341, 62345, 62357, 62362,  
 62364  
 Esso Standard (Soc. Anon.  
 Française) 62353  
 Etat Français 61507  
 Ethyl Corp. 62062  
 Factory Mutual Research Corp.  
 61293  
 Farbenfabriken Bayer Akt.  
 Ges. 61256, 61899, 61900,  
 61919, 61940, 61974, 61993,  
 61994, 62011, 62063, 62068,  
 62069, 63013  
 Farbwerke Hoechst Akt. Ges.  
 vormals Meister Lucius &  
 Brüning 61951, 61982, 63042  
 Farbwerke Mainkur Akt. Ges.  
 61973  
 Farmaceutyczna Spółdzielnia  
 Pracy «Calen» 61886  
 Fear E. D. 62790  
 Feldmühle Papier- und Zell-  
 stoffwerke Akt. Ges. 62064  
 Félix-Jules-Alexandre Vallée  
 62588  
 Ferro Enamels Ltd. 61750  
 Filmfabrik Agfa Wolfen 62887,  
 62888, 63048  
 Firmaet C. Conradty 62218  
 Food Machinery & Chemical  
 Corp. 61480  
 François Duffau et Guy Binche  
 62587  
 Freudenberg C., K. G. a. A.  
 63230  
 Frömmel H. 61890  
 Geigy Chemical Corp. 62482

General Aniline & Film Corp.  
 62123, 62124  
 General Electric Co. 61818  
 General Mills. Inc. 62783,  
 62792  
 General Soya Co. Inc. 62785  
 General Tire & Rubber Co.  
 63011, 63012  
 Gerlach C. E. R. 61742  
 Ges. für Teerverwertung m. b.  
 H. 62213  
 Gillette Co. 62107  
 Glaswerk Wertheim Geräte  
 für Wissenschaft u. Technik  
 61741  
 Goddyear Tire & Rubber Co.  
 62901  
 Godfrey L. Cabot, Inc. 62339  
 Goświnowicka Gorzelnia Prze-  
 mysłowa 62583  
 Groom R. W. 62485  
 Grün A. 63229  
 Grünzweig & Hartmann Akt.  
 Ges. 61811  
 Guilbaud M. 62902  
 Gulf Oil corp. 62347  
 Gustin-Bacon Manufacturing  
 Co. 61744  
 Henkel and Cie G. m. b. H.  
 61864, 61913, 62878  
 Hercules Powder Co. 61925,  
 62074, 62967, 63174  
 Herter W. J. 62882  
 Heymel W. 60810  
 Hoffmann-La Roche F. & Co.  
 Akt. Ges. 61989, 61990,  
 62006  
 Horizons Titanium Corp. 61642  
 Houillères du Bassin du Nord  
 et du Pas-de-Calais 62880  
 Hudson Electrochemical Co.  
 61631  
 Hudson S. 62406  
 Illinois Water Treatment Co.  
 61402  
 Imperial Chemical Industries,  
 Ltd 61546, 62061, 62361,  
 63162  
 Institut Chemil Ogólnej 61248  
 International Basic Economi  
 61247  
 International Minerals and  
 Chemical Corp. 62014  
 International Polaroid Corp.  
 62121  
 International Ytong Co. A. B.  
 61360  
 Jefferson Chemical Co., Inc.  
 61865, 61939  
 Jehier A. 62904  
 Jervis Corp. 61632  
 Johns-Manville Corp. 61747  
 Jung C. 61258  
 Kali-Chemie Akt. Ges. 61526  
 Kalle & Co., Akt. Ges. 63173  
 Keil E. 63051  
 Kellogg M. W., Co. 62863,  
 62864, 62865, 62866, 62867  
 Keramische Industrie-Bedarfs-  
 Kom-Ges. P. Gatzke 62314  
 Kleinol-Produktion G. m. b.  
 H. 62106

Klöckner-Humboldt-Deutz  
 Akt. Ges. 61243, 62211  
 Koninklijke Industriele Maat-  
 schappij Voorheen Noury &  
 Van Der Lande N. V. 61509  
 Koppers H. G. m. b. H. 62213,  
 62315  
 Kowalski J. 61901  
 Kvoerner B. 62791  
 Kubička R. 61917  
 Laborde A. A., Laborde G. P.  
 61749  
 Lea Manufacturing Co. 61630  
 Lockheed Aircraft Corp. 62972  
 Lodzki Związek Spółdzielni  
 Pracy 61549  
 Łódzkie Zakłady Włókien  
 Sztucznych 63047  
 L-O-F Glas Fibers Co. 61746,  
 62898  
 Lonza Electrizitatswerke und  
 Chemische Fabriken Akt.  
 Ges. 61876  
 Lubrizol Corp. 62358  
 Ludewig H. 61912  
 McQuiston R. C. 63170  
 Mann A. N. 61523  
 Manufacture Alsacienne  
 d'Enveloppes Vuillard Soc.  
 Anon. 62899  
 Mathieson O. Chemical Corp.  
 61511  
 Melzer W. 61981  
 Merck & Co., Inc. 62012, 62077  
 Metal & Thermit Corp. 61923  
 Meth M. 61633  
 Midland Chemical Corp. 61358  
 Minnesota Mining and Manu-  
 facturing Co. 62890  
 Monsanto Chemical Co. 61867,  
 61881, 61933, 62075, 62886  
 Müller E. 61907  
 National Cylinder Gas. Co.  
 62515  
 National Lead Co. 61740  
 National Research Corp. 61529,  
 61895, 62484  
 Nationzellstoff- und Papier  
 Fabriken Akt. Ges. 63176  
 Nepera Chemical Co., Inc.  
 61977, 62101  
 New York State College of  
 Forestry 63158  
 Norddeutsche Affinerie 61477  
 Norton Grinding Wheel Co.,  
 Ltd 61555  
 N. V. de Bataafsche Petroleum  
 Maatschappij 62351  
 Ohio State University Research  
 Foundation 61988, 62008  
 Olin Mathieson Chemical Corp.  
 61934, 61935  
 Opfermann A. C. J. 62013  
 Organico 62100  
 Owens-Corning Fiberglass Corp.  
 61745  
 Packaging Materials Corp.  
 63177  
 Pakko Lab. Inc. 62793  
 Parke, Davis & Co. 62001  
 Parks A. S. 62337  
 Paxton M. K. 62786

Péchiney, Cie de Produits  
 Chimiques et Electrometal-  
 lurgiques 62070  
 Pennsylvania Salt Manufactu-  
 ring Co. 61878  
 Petrolite Corp. 62884, 62885  
 Pfister Chemical Works, Inc.  
 62343  
 Pharmazeutisch-kosmetische  
 Produkte Akt. Ges. 62108  
 Phillips Petroleum Co. 61292,  
 61931, 62328, 62334, 62335,  
 62896  
 Price Brothers and Co., Ltd  
 63163  
 Process Engineers Inc. 61399  
 Rauh C. A. 61532  
 Rayette, Inc. 62105  
 Research Corp. 61928  
 Rheinpreussen Akt. Ges. für  
 Bergbau und Chemie 61869,  
 61983  
 Riedel-de Haën Akt. Ges.  
 62356  
 Rieth K. 63160  
 Rohm & Haas Co. 62067, 62968  
 Ruhrchemie Akt. Ges. 61547,  
 61904  
 Rütgerswerke Akt. Ges. 61259  
 St. Regis Paper Co. 63169  
 Sandoz Akt. Ges. 61947  
 Schering Akt. Ges. 62003  
 Searle G. D. & Co. 61992  
 Seel F. 61518  
 Seitz-Werke G. m. b. H. 62586  
 Seletzky Marc 62483  
 Seyffert E. 61253  
 Shell Development Co. 61262,  
 61909, 62344  
 Shell Refining & Marketing  
 Co., Ltd 62355  
 Sherwin-Williams Co. 62974  
 Siemens & Halske Akt. Ges.  
 61294  
 Siemens-Schuckertwerke Akt.  
 Ges. 61708, 61862  
 Sinclair Refining Co. 62329,  
 62475  
 Soc. d'Etude et de Finance-  
 ment 62477  
 Socony Mobil Oil Co., Inc.  
 62304, 62307, 62332, 62340,  
 62352, 62363  
 Soc. des Sucreries et Distil-  
 leries du Soissonais 62406  
 Solvay & Cie. 61624  
 Spånitbolaget Torstensson &  
 Co. 62403  
 Standard Brands Inc. 62794  
 Standard Oil Co. 61254, 61290,  
 61295, 61554, 61819, 62318,  
 62322, 62325, 62354  
 Stanolind Oil and Gas Co.  
 62584  
 Sterling Drug Inc. 62002  
 Stöckel & Sohn K. G. 62120  
 Sugar Research Foundation,  
 Inc. 62513  
 Sun Oil Co. 61481, 61905,  
 61908, 62306  
 Svenska Ackumulator AB Jung-  
 ner. 61615

Указатель держателей патентов

Svenska Sockerfabriks AB 62514	61820, 62066, 62321, 62327, 62889	61289, 61400, 61464, 61465, 61467, 61531	Voss W. 61875
Texaco Development Corp. 62331	Upjohn Co. 62009	US Rubber Co. 62905, 63014	Wacker-Chemie G. m. b. H. 61897
Textilana Corp. 62481	USA, the Secretary of Agri- culture 62788, 62868	U S Steel Corp. 61639	Westinghouse Electric Corp. 62876
Traver Investments, Inc. 62909	USA, Secretary of the Army 62126	Varale H. et Mme Varale, née Mornieux H. 62478	Wilmot Engng Co. 62212
Udylite Research Corp. 61634, 61635	USA, Secretary of the Navy 62906	Vereinigte Aluminium-Werke Akt. Ges. 61517	Wurbs A. 61623
Union Carbide and Carbon Corp. 62894	USA, U. S. Atomic Energy Commission 61245, 61257,	Vereinigte Glanzstoff-Fabri- ken Aktiengesellschaft 61884	Zschimmer & Schwarz, Che- mische Fabrik und Ger- stoffwerk Oberlahnstein Akt. Ges. 63166
Universal Oil Products Co.		Vitamins Ltd 61261	
<hr/>			
Абэ Т. 61246	Мацухара Ф., Такаэти С. 62475	Нихон сода кабусики кайся 61870	Тоба Ю. 62217
Асан гарасу кабусики кайся 61488	Медзэ гому когё кабусики кайся 63016	Оката Т. 61622	Тоё каюки кабусики кайся 61252
Асахи дэнка когё кабусики кайся 61508	Мидзуно С. 61558	Оно М. 61520	Токио сибaura дэнки кабу- стики кайся 61704
Асахи касэй когё кабусики кайся 61619—61621	Минамото Х. 60811	Осанага К. 61242	Токугава К. 62978
Госи кайся минофа-г-эн сэй- яку хомпо 61892	Мицубиси касэй когё ка- бусики кайся 61255, 61868, 61893, 61922, 61927	Сакаи М. 61483	Токуяма сода кабусики кайся 61512, 61629
Дайниhon инсацу кабусики кайся 62977	Мори М. 62404	Сансуйсо юоси кабусики кай- ся 61888	Томинага Ф. 62973
Дайниhon сэйяку кабусики кайся 61986	Муротани Х. 61519	Сасаки К. 61482	Томинама кагаку когё ка- бусики кайся 61911, 61926
Дайниhon сэруроидо кабуси- ки кайся 61872	Нагаи С. 61805	Сато К. 61249, 61250	Тохоку дэнки сэйтацу кабу- стики кайся 61522
Дзайдан ходзэн ногуту кен- кюсё 63164, 63165	Накагава К. 63015	Сато С. 61809	Тюгай сэйяку кабусики кайся 61921
Дзюдзё сэйси кабусики кайся 63167	Накаи С. 61476	Сибуйа М. 61474	Фуданки А. 61739
Ивата Й. 61810	Наканиси Н. 61470	Синко рейон кабусики кайся 63045	Хитати сэйсакусё кабусики кайся 60809, 62975
Игараси Т. 61808	Накано Т. 61515	Син нихон кагаку когё кабу- стики кайся 61516	Хори С. 61471
Инда 62911	Нихон госэй кагаку когё кабусики кайся 61873	Синъёцу кагаку когё ка- бусики кайся 61521	Хорин Т. 61748
Исшюка К. 61527	Нихон кабайдо когё кабусики кайся 61874	Сумимото С. 62330	Хорубэйи коге кабусики кайся 62970
Когё гидзюунитё 60807, 61525, 61702, 61703, 61906, 63175	Нихон кагаку когё кабусики кайся 61513	Тагути Д. 62976	Цудаймура Т. 61244
Коидо И. 61628	Нихон каритто кабусики кай- ся 61626, 61704	Такасэсомё кодаё кабусики кайся 61638	Цутя И. 61471
Макабэ Т. 61263, 61264	Нихон когё кабусики кайся 62333	Такахата Р. 61240	Ямаути С. 61806
	Нихон кокан кабусики кайся 61490	Танабэ сэйяку кабусики кай- ся 61929, 61930	Ясава М. 63046
	Нихон сёокуэн сёйдзо кабу- стики кайся 61514	Таока сэнрё сёйдзо кабусики кайся, таока сахэй 61866	
		Тоа госэй кагаку когё кабу- стики кайся 61530, 61625	

Технический редактор С. А. Литвак

Подписано к печати 1/IX 1958 г. Тираж 4275 (в т. ч. 700 отд. отт.) Формат бумаги 84×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Зак. 773 Печ. л. 56,6 Бум. л. 17,5 Уч.-изд. л. 103,5

2-я тип. Издательства АН СССР, Москва, Шубинский пер., д. 10



м. л. 25

rio Corp.

62212

arz, Che-  
ind Gar-  
stein Akt.

Мини кайи

Мини кайи

Мини кайи

3

Могё к-

1911, 1926

Могё к-

22

Могё к-

9

Могё к-

2975

Могё к-

244

27

Цена 31 р. 50 к.

Printed in the USSR

7372



